

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 мікро- та наносистемна техніка

(код і назва)

на тему: Сенсор кисню для двигунів внутрішнього згорання

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ДП-81мп

(шифр групи)

Лапшуда Владислав Анатолійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник Перший проректор 'КПІ', д.т.н. Якименко Ю. І.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю доц. к.т.н. Орлов А. Т.

Консультант з інформаційних питань ст.викл., к.т.н. Діденко Ю. В.

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань. Студент _____

(підпис)

Київ – 2019 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут (факультет) _____
(повна назва)

Кафедра _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність _____
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

(підпис) (ініціали, прізвище)

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації _____

науковий керівник дисертації _____ ,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження _____

4. Предмет дослідження _____

5. Перелік завдань, які потрібно розробити _____

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу _____

7. Орієнтовний перелік публікацій _____

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Підпис

Студент

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

Реферат

Обсяг даної роботи складає 85 сторінок, при цьому робота містить 38 рисунків, 22 таблиці та список використаної літератури із 29 найменувань.

Метою даної роботи було дослідження матеріалів та промислових конструкцій сенсорів кисню для автомобільного застосування та на основі досліджених даних запропонувати конструкцію такого сенсора.

Першим етапом виконання роботи був пошук літератури на схожу тематику та дослідження фізичних принципів та методів вимірювання кисню в газовій суміші.

Другим етапом був розгляд матеріалів, які використовують або які є перспективними для використання при виготовленні промислових зразків сенсорів.

Третім етапом був розгляд конструкцій різних промислових сенсорів, які використовуються в якості лямбда – сенсорів, та співставлення їх із отриманими раніше даними щодо принципів роботи та властивістю різних матеріалів.

Наступним етапом була розробка сенсора на основі даних отриманих при виконанні перших розділів роботи. В результаті була запропонована конструкцію чутливого елемента сенсора та проведено комп'ютерне моделювання характеристик сенсора згідно із теоретичними даними отриманим під час пошуку літератури. В кінці було запропоновано цілісну конструкцію сенсора.

Згідно із комп'ютерним моделюванням роботи теоретично сенсор може працювати в умовах які передбачені завданням та може виконувати потрібну роботу.

Abstract

The volume of this work is 85 pages, with 38 drawings, 22 tables and a list of used literature of 29 titles.

The purpose of this work was to investigate the materials and industrial designs of oxygen sensors for automotive applications and to propose the design of such a sensor based on the investigated data.

The first stage of the work was to search for literature on similar topics and to study the physical principles and methods of measuring oxygen in the gas mixture.

The second step was to consider materials that are or are promising for use in the manufacture of industrial sensor designs.

The third stage was to consider the designs of various industrial sensors used as lambda sensors, and to compare them with previously obtained data on the principles of operation and properties of various materials.

The next step was to develop a sensor based on the data obtained during the first sections of the work. As a result, a sensor element design was proposed and a computer simulation of the sensor characteristics was performed according to theoretical data obtained in the literature search. In the end, a complete sensor design was proposed.

According to computer modeling, the sensor is theoretically capable of operating in the conditions specified by the task and can perform the desired job.

Зміст

Реферат	4
Abstract	5
Перелік використаних скорочень та умовних позначень	7
Вступ	8
1 Типи сенсорів кисню їх принципи роботи та сфера використання.	9
1.1 Електрохімічні сенсори кисню	9
1.2 Оптичні сенсори кисню	16
1.3 Ультразвукові сенсори кисню	20
1.4 Парамагнітні сенсори кисню	21
1.5 Метод лазерної спектроскопії	28
1.6 Резистивний метод	30
2 Сенсор кисню для двигуна внутрішнього згорання	32
2.1 Чутливі елементи на основі оксиду цирконію	34
2.1.1 Потенціометричний сенсор на основі оксиду цирконію	34
2.1.2 Амперометричний сенсор на основі оксиду цирконію	37
2.2 Чутливі елементи на основі оксиду титану TiO_2	41
2.3 Чутливі елементи на основі титанату стронцію SrTiO_3	44
2.4 Перспективні матеріали для виготовлення сенсорів	46
2.4.1 Температурно стабільна кераміка	46
2.4.2 <i>n</i> -провідні оксиди металів	49
3. Розробка сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання	51
3.1 Аналіз теоретичних даних	51
3.2 Вибір матеріалів для виготовлення сенсора	56
3.3 Розробка чутливого елемента	57
3.4 Моделювання роботи сенсора	61
4. Розробка стартап-проекту	71
4.1 Опис ідеї проекту	71
4.2 Технологічний аудит ідеї проекту	73
4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартапу	74
4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту	79
4.5 Розроблення маркетингової програми стартап проекту	81
Висновок	83
Список використаної літератури	84

Перелік використаних скорочень та умовних позначень

ПТФЕ – політетрафлуоретилен,

ЕБК – Електронний блок керування,

ДВЗ – Двигун внутрішнього згорання,

ІЧ – Інфрачервоний,

УФ – Ультра фіолетовий,

ЕРС – Електрорушійна сила,

p_{O_2} – Парціальний тиск кисню,

$p_{O_{2atm}}$ – Парціальний тиск кисню в атмосфері,

ВАХ – Вольт-амперна характеристика,

нм – нанометри,

мкм – мікрометри,

мм – міліметри,

мс – мілісекунди,

Вступ

Кількість автотранспорту в світі постійно зростає. Не дивлячись на те, що зараз існує велика кількість різного електричного транспорту, який не забруднює атмосферу шкідливими викидами, значна частина, все рівно припадає на транспорт із двигунами внутрішнього згоряння.

Забруднене повітря – проблема сучасних міст, яка виникає із-за великої завантаженості різним транспортом. Проте дану проблему можна зробити не такою значною зменшивши кількість шкідливих викидів, що викидають автомобілі із двигунами внутрішнього згоряння. Добре відомо, що ефективним методом контролю шкідливих викидів автомобіля є контроль повітряно – паливного відношення, що подається до двигуна. Для вимірювання даного відношення використовують спеціальні сенсори – λ -зонди, які і вимірюють відношення повітря-паливо і на основі показників яких і регулюється кількість палива, яка згорить в двигуні, а отже і регулюється що буде міститися у вихлопних газах. Таким чином за допомогою даного методу можна добитися щоб двигун автомобіля викидав нетоксичні повністю окиснені продукти горіння. Такі як CO_2 H_2O та інші.

Відповідно, від швидкості та точності вимірювань такого сенсора залежить і правильність керуванням вприском паливної суміші до двигуна, а значить і контроль шкідливих викидів. Цим пояснюється актуальність дослідження нових матеріалів та нових конструкцій λ -сенсорів для покращення їх характеристик.

Також наявність нових досліджень з приводу визначення причин виходу зі строю таких сенсорів, а також дослідження у яких на меті підвищення експлуатаційних характеристик говорить про те, що дана тема є актуальною.

1 Типи сенсорів кисню їх принципи роботи та сфера використання.

Сенсор кисню це електронний прилад, який вимірює пропорцію кисню в газовому середовищі або у рідині, яку потрібно проаналізувати. Сенсори такого типу використовують для визначення концентрації кисню в різних сферах, а отже і умови при яких доводиться працювати сенсору сильно відрізняються між сферами застосування.

Найпопулярнішим застосуванням сенсорів кисню є їх використання для вимірювання концентрації кисню у вихлопних газах двигунів внутрішнього згоряння автомобілів та інших транспортних засобів. Також датчики концентрації кисню використовують дайвери для визначення парціального тиску кисню в дихальній суміші. Датчики кисню, також, використовують в складі аналізаторів кисню в медичних застосуваннях, таких як монітори анестезії, респіратори та дихальні маски. Кисневі сенсори також використовуються в гіпоксичних системах пожежогасіння для контролю концентрації кисню всередині об'єкту що захищається.

Існує багато різних методів вимірювання кисню. До них відносяться такі як гальванічний (або електрохімічний), оптичний, ультразвуковий, парамагнітний метод та найновіший серед перелічених лазерний метод.

1.1 Електрохімічні сенсори кисню

Розглянемо різновиди сенсорів та їх принципи роботи ближче. І почнемо із електрохімічних (або гальванічних) сенсорів концентрації кисню. Робота електрохімічного сенсора кисню базується на принципі роботи електрогальванічної паливної комірки - приладу, який споживає паливо для отримання електричного струму на виході шляхом хімічної реакції. Електрохімічні сенсори кисню базуються на одній із форм такої паливної комірки, а саме, на базі свинцево-кисневих гальванічних комірок.[1]

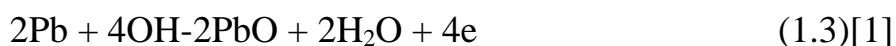
Свинцево-кисневі гальванічні комірки працюють наступним чином. Молекули кисню дисоціюють і переходять до гідроксильних груп на катоді. Потім йони дифундують через електроліт та окислюють свинцевий анод. Струм, що генерується такою коміркою пропорційний швидкості споживання кисню та генерується тоді, коли анод з'єднано з катодом за допомогою резистора. Реакція для свинцево-кисневої комірки виглядає наступним чином. [1]



Дана реакція складається із катодної:



та анодної:



Також можливо виготовляти анод із цинку, замість свинцю.[5]

Конструктивно, свинцево-оксидні сенсори кисню мають наступну конструкцію.

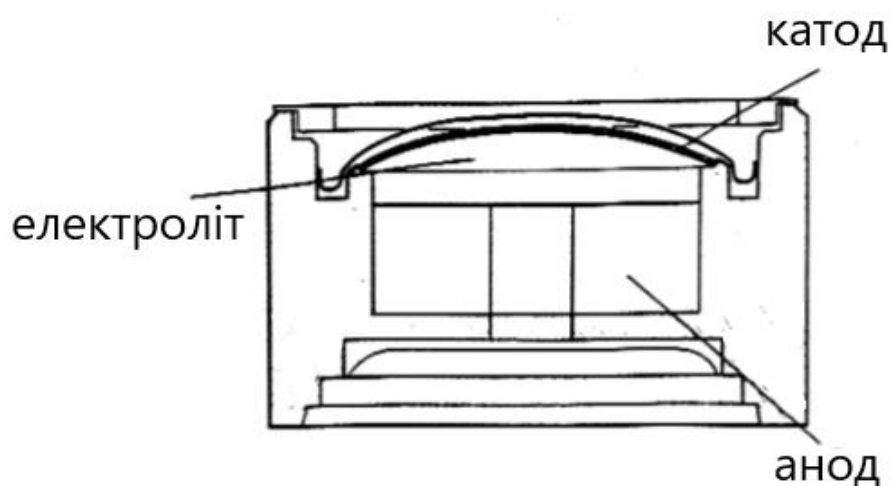


Рисунок 1 - Будова свинцево-оксидного сенсора кисню. [4]

Струм елемента пропорційний швидкості відновлення кисню на катоді, але дана залежність від парціального тиску кисню на катоді не лінійна. Для досягнення лінійності між газом та катодом розташовують дифузійний бар'єр,

який обмежує кількість газу, що потрапляє на катод, так що парціальний тиск поблизу катода близький до нуля. В результаті цього кількість кисню, що досягає електрода, описується законами дифузії Фіка та пропорційна парціальному тиску кисню в газі за мембраною. Це робить можливою лінійну залежність струму сенсора від P_{O_2} . Навантажувальний резистор на виході комірки дозволяє електроніці вимірювати не струм, а напругу, що є простішим для реалізації.[1]

Іншим фактором, який впливає на показники сенсора є температура середовища в якому знаходиться сенсор. Температура впливає на вихідний струм сенсора. Температурний коефіцієнт струму дорівнює (2 - 3) %/K (приблизно 2-3 відсотки на кельвін). Також температура впливає на швидкодію таких сенсорів. Так, наприклад, подібні сенсори мають відгук на ступінчасту зміну парціального тиску при кімнатній температурі в межах 6 - 15 секунд. Холодні комірки мають значно нижчу швидкість відгуку, гарячі комірки, відповідно, навпаки значно вищу швидкість відгуку. Також швидкість відгуку сенсора зменшується по мірі окиснення аноду доки, врешті решт, не зникне повністю. Такий сенсор вважається відпрацьованим після чого підлягає утилізації. Термін служби таких сенсорів визначається в кисневих годинах а також залежить від температури та вологості.[1]

Для компенсації теплового дрейфу вихідних параметрів сенсорів такого типу, зазвичай, використовують резистор із негативним температурним коефіцієнтом опору. Проте, для того, щоб він працював ефективно він повинен мати таку ж температуру що і активний елемент сенсора. Так, наприклад, у сенсорах кисню, які під час експлуатації можуть підлягати великим або швидким перепадам температури, зазвичай вихідний контур термокомпенсації з'єднують із активним елементом за допомогою теплопровідної пасти.[1]

Сенсори такого типу використовуються в системах електронного контролю парціального кисню для дайвінгу. В електронних системах дайвінгу з насиченням дихальної суміші киснем. В ребризерах для контролю парціального тиску кисню в дихальній суміші. В деяких медичних системах

життєзабезпечення. Також в кисневих аналізаторах для рекреаційних, технічних та підводних зануреннях за змішаним дихальним газом.[2]

В медичних системах такі сенсори використовуються для вимірювання парціального тиску кисню в анестезуючих газах. Контроль відбувається шляхом розташування сенсора в потоці газу. Сенсор при цьому спеціально калібрується для того щоб точно показувати концентрацію кисню в анестезуючій газовій суміші. [2]

Інше застосування це контроль концентрації кисню в дихальному контурі дайверів. Регулювання концентрації відбувається наступним чином. Згідно із показниками сенсора електроніка при парціальному тиску кисню меншому норми додає до дихальної суміші більше кисню. Якщо ж парціальний тиск кисню навпаки зависокий, відбувається продувка суміші газом розбавником.[2]

Для даних, описаних вище застосувань, точність та надійність вимірювань є критичною. По перше, якщо концентрація кисню в дихальній суміші занадто мала, це може призвести до гіпоксії та смерті пацієнта або дайвера. Якщо концентрація кисню занадто висока існує ризик кисневої токсичності для центральної нервової системи, що для дайверів створює ризик утоплення. [2] Для запобігання даних випадків перед використанням даних комірок необхідно виконувати калібровку комірок, Що для використання в дайверських системах є дорогим, а отже малодоступним. Однак, для значного підвищення надійності таких сенсорів використовують одночасно, як мінімум три комірки. Така схема використовується із-за того що існує ймовірність виходу із ладу такої комірки під час занурення. Під час роботи системи правильними (робочими) вважаються комірки які показують схожі значення. Така логіка обробки даних із сенсорів називається логікою голосування.[2]

Великим недоліком даного типу кисневих сенсорів є їх обмежений термін зберігання. В загальному випадку, такі сенсори є аналогом гальванічних елементів, а значить термін їх служби залежить від їх використання. Хімічна реакція, що описана вище, змушує елемент створювати електричний струм, який

має прогнозоване значення, та залежить від матеріалів з яких виготовлена комірка. В теорії вона повинна генерувати струм із дня коли її виготовили до моменту поки матеріали не вичерпаються, за виключенням того, коли один компонентів запланованої хімічної реакції знаходиться поза коміркою, в даному випадку це кисень.

Існує два способи вказання очікуваного строку служби таких сенсорів. Це час в місяцях для зберігання при кімнатній температурі на повітрі та час в робочому застосуванні при вказуванні об'ємного відсоткового вмісту кисню.[3]

Може здатися, що зберігання сенсора в безкисневому середовищі це гарна думка для збільшення строку зберігання сенсора. Проте в таких умовах генерація струму припиняється і це може призвести до пасивації електродів, в результаті чого сенсор виходить із ладу.[3] Висока температура навколишнього середовища збільшує струм сенсора, в результаті чого зменшується строк служби активного елементу сенсора.[1]

Сенсори які виготовляють для водолазного обслуговування зазвичай мають строк зберігання в 12 - 18 місяців, та строк служби 150 годин у водолазному циклі при парціальному тиску кисню 1.2 бар, і при зберіганні на відкритому кисні.[3] В документації на подібні сенсори зазвичай рекомендується зберігати сенсори в заводській упаковці при температурі (10 – 22) °C. Або ж в прохолодному вологому місці, до якого блокується доступ сонячного світла.[3]

Також, сенсори, які працюють на схожому принципі виготовляють із твердотільних електролітів. Найяскравішим представником даного класу є потенціометричні сенсори кисню для двигунів внутрішнього згорання виготовлені із діоксиду цирконію. Принцип їх роботи головним чином відрізняється від свинцевих тим, що вони можуть функціонувати лише за високих температур. І принцип роботи полягає у наступному. Коли твердий електроліт знаходиться між зонами з різним парціальним тиском кисню, на границі розділу трьох фаз електроліт - електрод - газ відбуваються наступні електродні реакції[9]

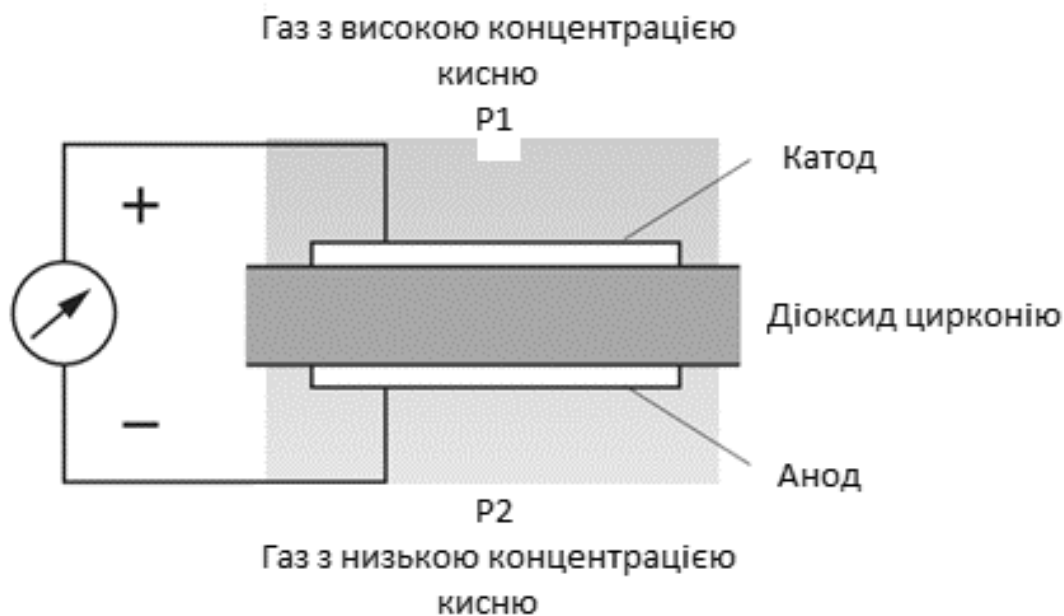
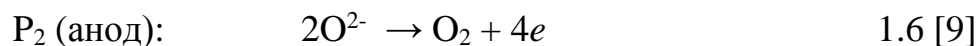


Рисунок 2 – Схематичне зображення потенціометричного сенсора кисню виготовленого із діоксиду цирконію. [8]

На рисунку 2 [8] схематично зображено елемент із оксиду цирконію з обох боків покритий пористим платиновим електродом. Коли на електроди потрапляє газ, в якому міститься кисень, відбуваються хімічні реакції, що описані вище. При цьому, в даному випадку, діоксид цирконію додатково виконує роль сепаратора між середовищами. [8]

Із формули 2.1 та 2.2 видно, що молекули кисню отримують додаткові електрони, і перетворюються на іони кисню на електроді P1, даючи йому більшу парціальну концентрацію кисню. Ці йони проходять через діоксид цирконію та потрапляють на електрод P2, утворюючи при цьому комірку в якій концентрується кисень. Тут іони кисню позбавляються додаткових електронів після чого на електроді P2 формується кисень. В результаті наведених вище

хімічних реакцій утворюється ЕРС, яка представляється наступним рівнянням Нернста. [8]

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2}; \quad 1.7 [8]$$

Де:

R – Газова стала, розрахунок показано в формулі 1.6

T – абсолютна температура (К)

F – стала фарадея.

Коли сторона P1 знаходиться в еталонному газі, концентрація кисню в якому відома, а сторона P2 знаходиться в газі-пробі, концентрація кисню в газі-пробі може бути визначена шляхом вимірювання ЕРС, яку генерує така комірка. [8][9]

Вихідна характеристики даного сенсора це вихідна напруга, яка залежить від концентрації кисню в пробному газі. Вихідна характеристика даного типу сенсорів показана на рисунку 3.

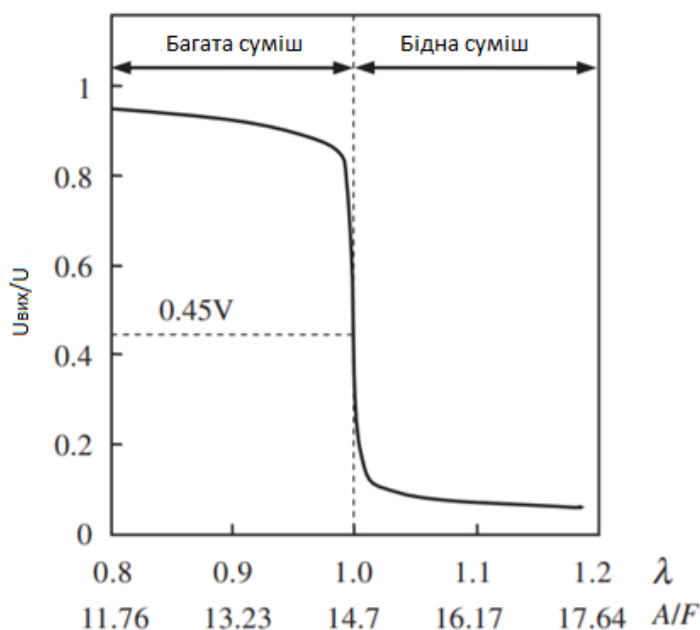


Рисунок 3 – Вихідна характеристика вузькосмугового сенсора кисню виготовленого із діоксиду цирконію. [8]

Такий сенсор має різкий перепад вихідної напруги поблизу стехіометричної точки $\lambda = 1$. Це дозволяє визначити була суміш в момент згоряння багатою чи бідною [8][9].

Це основний принцип роботи потенціометричного сенсору кисню. Еталонний кисень, або суміш метал - оксид металу можуть постійно забезпечувати постійну активність кисню при потрібній температурі.[9]

1.2 Оптичні сенсори кисню

Оптичні сенсори кисню, як можна зрозуміти з назви, використовують світло оптичного діапазону. Метод вимірювання концентрації кисню базується на флуоресценції та часі протягом якого триває флуоресценція. Чим вища концентрація кисню, тим коротший час тривалості флуоресценції. Даний ефект називається ефектом гашення флуоресценції і полягає у передачі енергії від збуджених молекул хроматофорів або флюорофорів до молекул кисню.[6]

Принцип вимірювання розчиненого в рідині кисню, або кисню що знаходиться в газовій фазі показано на рисунку 4. Барвник, або флюорофор освітлюється модульованим зеленувато-блакитним світлом від світлодіода збудження. Модуляція світла являє собою високочастотну синусоїдальну модуляцію інтенсивності світіння світлодіода. Зазвичай частота модуляції складає 1 - 6 кГц.[6]

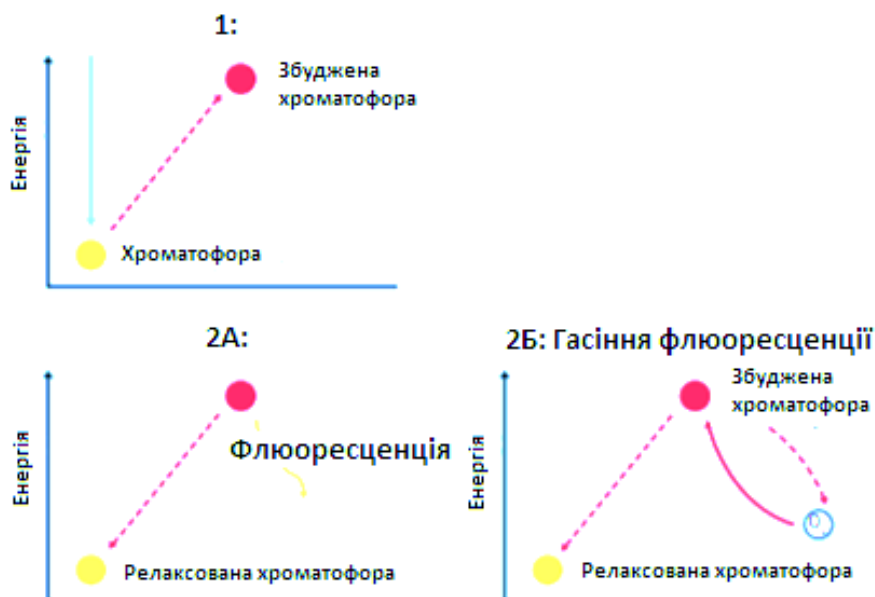


Рисунок 4 – Схематичне зображення принципу роботи оптичного сенсора кисню. 1: – збудження молекул флюорофору. 2А: - релаксація молекул флюорофору шляхом флюоресценції в безкисневому середовищі. 2Б: гасіння флюоресценції молекулами кисню.[6]

Молекули флюорофору поглинають енергію блакитно-зеленого світла та переходять до збудженого стану. Ці збуджені молекули виділяють частину енергії у вигляді червоної флуоресценції. Час життя флуоресценції вимірюється шляхом порівняння модульованих фаз еталонного світлодіода із модульованими фазами вимірювального світлодіода відразу після збудження. Детектор сенсора вимірює зсув фази флуоресцентного світла в порівнянні з фазою еталонного світлодіода. На вихід сенсор видає виміряну різницю фаз.[6] Кисень, що знаходиться в середовищі де його вимірюють, поглинає енергію збуджених молекул флюорофору. Це призводить до скорочення часу флуоресценції (гасінню). Зі збільшенням концентрації кисню час життя флуоресценції зменшується, оскільки більша кількість кисню поглинає більше енергії.[6]

Різниця фаз залежить від концентрації або від парціального тиску кисню. Зсув фаз при різних концентраціях кисню розраховується за допомогою рівняння Штерна - Фольмера:[6]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q t_0 \cdot p_{O_2}; \quad 1.8[6]$$

Де:

I_0 – інтенсивність (або час життя) флюоресценції без гасіння її молекулами кисню (O_2),

I – інтенсивність (або час життя) флюоресценції з гасінням молекулами кисню (O_2),

k_q – коефіцієнт гасіння флюоресценції,

t_0 – час життя флюоресценції після гасіння,

p_{O_2} – парціальний тиск кисню.

Однак, існує проблема нелінійності даної залежності, а значить при обробці результатів вимірювання доводиться лінеаризовувати показники за допомогою спеціальних алгоритмів.

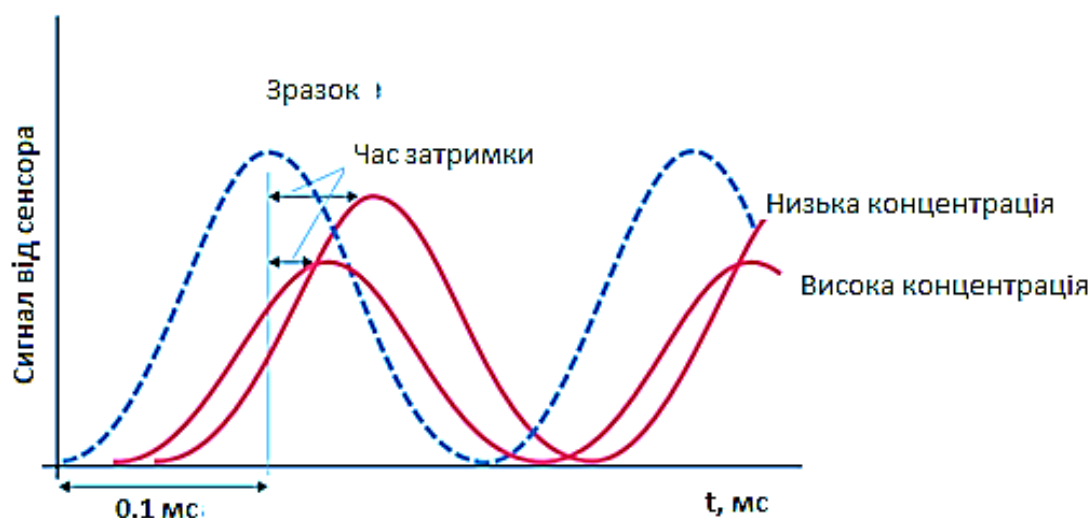


Рисунок 5 – Вихідна характеристика оптичного сенсора кисню.[6]

Сенсори що працюють за описаним принципом мають наступну будову

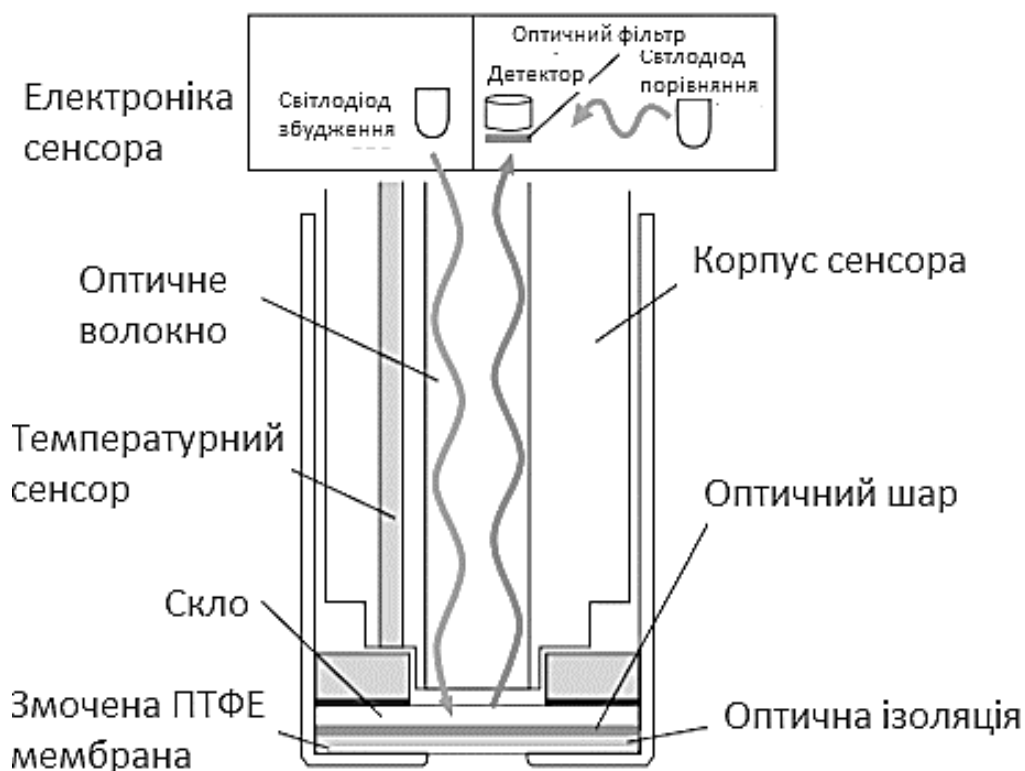


Рисунок 6 – Схематичне зображення оптичного сенсора кисню. [6]

На рисунку 6 показано будову оптичного сенсора кисню компанії METTLER TOLEDO. Як можемо бачити, датчики подібного типу складаються із двох частин із головки сенсора, яка містить в собі електроніку та світлодіоди, та стержневого чутливого елементу. Чутливий елемент, в свою чергу складається з оптичного волокна, а також чутливої області, яка містить в собі флюорофор. Для розмежування кисню від інших газів використовують кисне проникну силіконову мембрану покриту ПТФЕ в якості флюорофора. А для запобігання потрапляння світла із вимірюваного середовища використовують світло непроникну додаткову мембрану.[6]

1.3 Ультразвукові сенсори кисню

Принцип дії такого типу сенсорів базується на залежності швидкості звуку у газовій суміші від складу цієї суміші. За допомогою даного методу можна вимірювали лише відношення (або концентрацію одного із складників) бінарної газової суміші. Таким чином, вимірюючи швидкість поширення звуку в газовій суміші, можна розрахувати концентрацію кисню знаючи молекулярну масу газів складників суміші та температуру газової суміші, оскільки вона значним чином впливає на швидкість поширення звукової хвилі. Розрахунок концентрації відбувається на основі закону ідеального газу:[7]

$$pv = RT; \quad 1.9 [7]$$

Де:

p – тиск газу в камері де проводяться вимірювання (Па),

v – об'єм камери в якій проводяться вимірювання (м^3),

R – Газова стала ($\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$),

T – абсолютна температура (К).

Газова константа R різна для різних газів, і обчислюється за наступною формулою:

$$R = \frac{R_m}{M}; \quad 1.10 [7]$$

Де:

R_m – Універсальна газова стала $8,31446 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$,

M – Молекулярна маса газу $\text{г}/\text{моль}$.

На жаль, на практиці доводиться стикатися тільки із реальними газами, а ідеальних газів не існує, однак при умовах коли тиск вимірюваного газу не надто високий і температура не надто низька, чому задовольняють нормальні умови

(або кімнатна температура та атмосферний тиск) поведінка реального газу відповідає поведінці ідеального, а значить така апроксимація є допустимою[7]

1.4 Парамагнітні сенсори кисню

Принцип роботи парамагнітних сенсорів базується на високій магнітній сприйнятливості кисню, яка у кисню значно більша ніж у інших газів, які часто входять до складу суміші в якій потрібно виміряти концентрацію кисню. Також, досить високу магнітну сприйнятливість проявляє оксид азоту (NO), але в атмосфері його концентрація дуже низька. А у вихлопних газах двигунів внутрішнього згоряння його концентрація в середньому складає 100ppm, що настільки мало, що його магнітними властивостями можна знехтувати під час проведення вимірювань.[8]

На рисунку 7 зображено, відносно магнітної сприйнятливості кисню, магнітну сприйнятливість деяких газів з якими часто доводиться стикатися при визначенні концентрації кисню в не бінарних газових сумішах. Як можемо бачити досить високу магнітну сприйнятливість проявляє також оксид азоту NO, але як зазначалося раніше зазвичай його концентрація є мізерною і ігнорується при вимірюваннях.

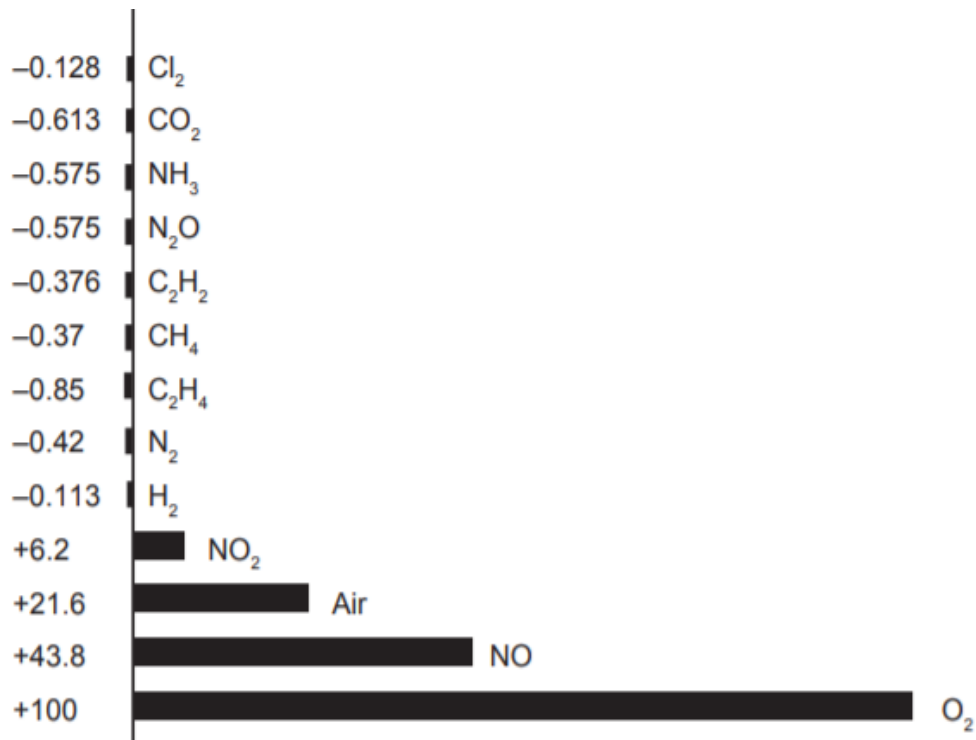


Рисунок 7 – Магнітна сприйнятливість різних газів відносно магнітної сприйнятливості кисню. [8]

Також можемо спостерігати те, що більшість газів проявляють слабкі діамагнітні властивості.[8]

Для парамагнітного аналізу кисню використовують наступні методи:

- Метод магнітної пропорційної витрати
- Метод магнітного вітру
- Метод магнітної сили

Тепер розглянемо сенсори, які працюють на базі вказаних способів аналізу, і почнемо із метода магнітної пропорційної витрати.

Як показано на рисунку 6 вимірюваний газ подається у впускний колектор та розділяється на два потоки у кільцевому каналі газового потоку. Допоміжний газ вводиться у впускний колектор допоміжного газу та також розділяється на два потоки (А та В) які течуть в напрямку кільцевого каналу, по якому протікає газ що аналізується. За допомогою термісторів установлених в каналі А та каналі В вимірюється швидкість допоміжного газу в кожному із цих каналів. На виході

каналу В у кільцевий канал встановлено магніт, який створює магнітне поле на шляху руху газу із потоку В. Якщо газ проби містить в собі кисень, він притягується магнітним полем, в результаті чого швидкість потоку допоміжного газу в каналі В сповільнюється. [8]

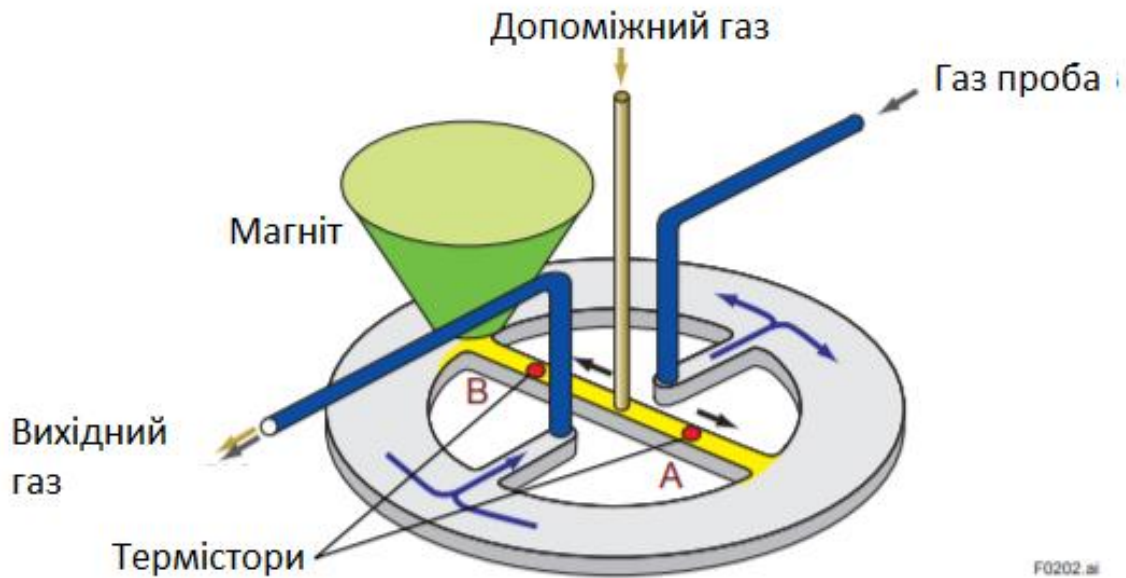


Рисунок 8 – Схематичне зображення конструкції сенсора кисню, який працює на основі методу магнітної витрати. [8]

Різниця швидкостей руху допоміжного газу в каналі А та каналі В пропорційна концентрації кисню в газі що досліджується. Аналізатори кисню даної конструкції характеризуються швидким відгуком, а також стійкістю до ударів та вібрацій. Також термістори, за допомогою яких відбувається вимірювання швидкостей потоків не контактують із досліджуваним газом, а значить за допомогою даного пристрою можна вимірювати забруднені гази, або гази що спричиняють корозію. [8]

Інший метод вимірювання концентрації кисню в газовій суміші це метод магнітного вітру. Даний метод був розроблений давно та має велику кількість різновидів різних вимірювальних комірок. Одну із таких зображено на рисунку 9 [8], там зображено дві циліндричні камери з протилежними магнітними

полюсами конічної форми, які мають плоскі верхні частини та розділені кільцевим нагрівальним дротом зі скляним покриттям. Камера зліва це вимірювальна камера. Коли вимірюваний газ потрапляє до вимірювальної камери, кисень притягується до нагрівального

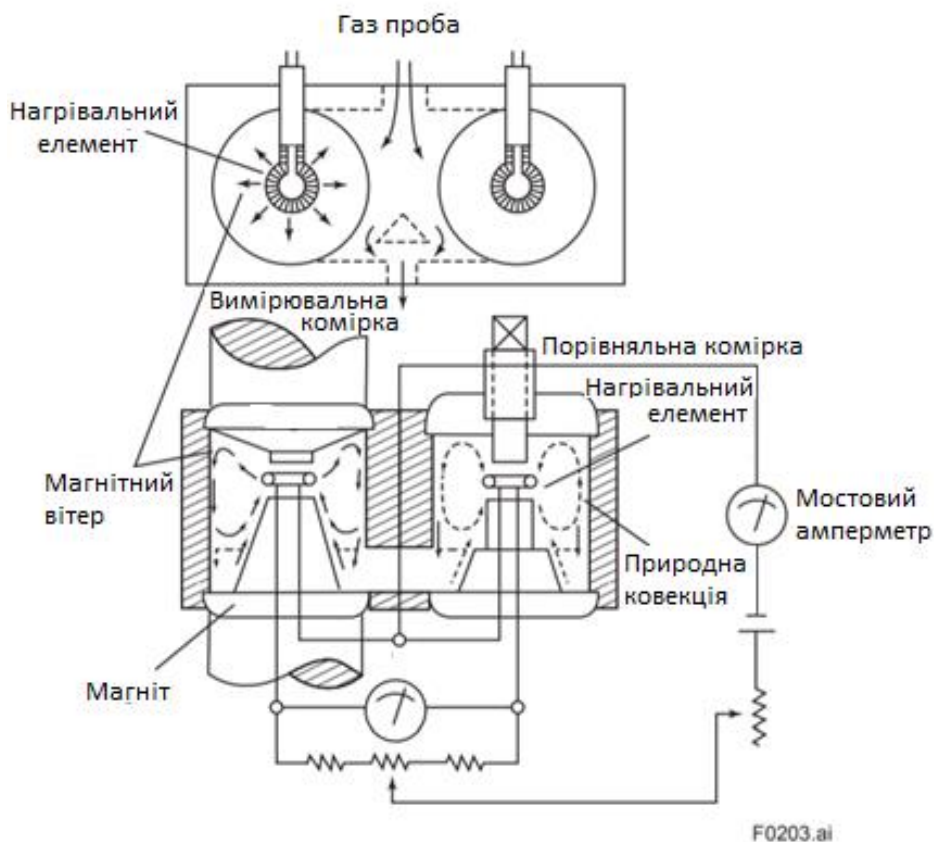


Рисунок 9 – Схематичне зображення сенсору кисню, який працює на основі методу вимірювання магнітним вітром. [8]

дроту, де магнітне поле найсильніше. Нагрітий кисень втрачає магнітну сприйнятливість та виштовхується вгору більш холодним газом, що виходить із нижньої частини камери. Таким чином у вимірювальній камері генерується, так званий, магнітний вітер і його інтенсивність пропорційна концентрації кисню в досліджуваному газі.[8]

Температура нагрівального елемента залежить від багатьох різних параметрів, таких як охолоджувальний ефект магнітного вітру а також теплопровідністю, щільністю, питомою теплоємністю та в'язкістю газу.

Для підвищення точності вимірювання використовують додаткову компенсаційну (або контрольну) камеру, яка нівелює вплив різних параметрів вимірюваного газу при різних концентраціях кисню на нагрівальний елемент. Конструкційно контрольна камера ідентична вимірювальній, за виключенням того, що магнітне поле в ній не створюється. За допомогою даних двох камер будують міст Уїтстона (вимірювальний міст), а зміна опору нагрівального елемента визначається як зміна напруги.[8]

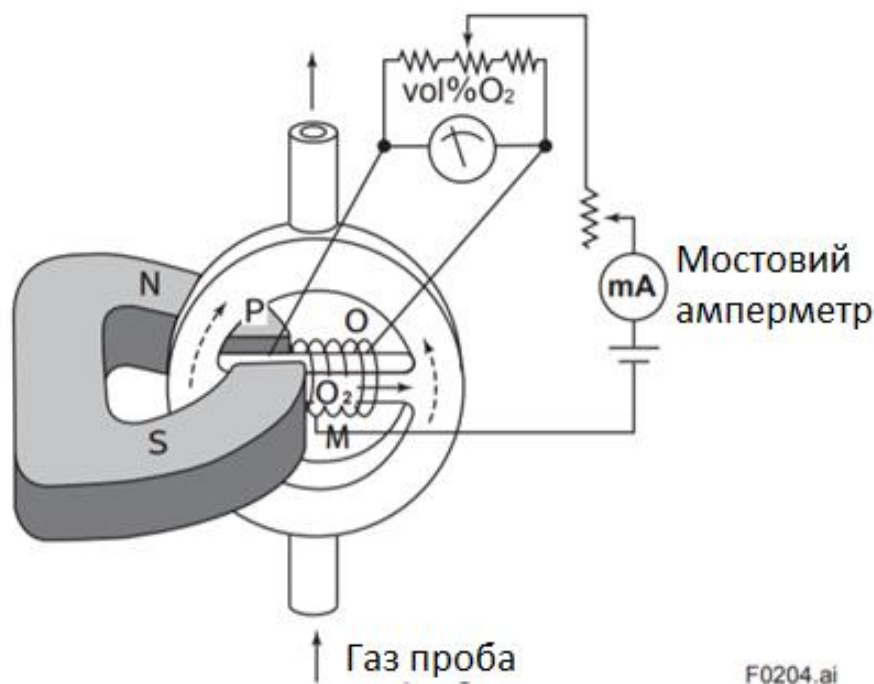


Рисунок 10 – Схематичне зображення парамагнітного сенсора кисню, який працює на базі методу магнітного вітру. [8]

На рисунку 10[8] показана вимірювальна комірка з кільцевим газовим трактом. Тонка газова трубка із намотаною на неї нагрівальною спіраллю забезпечує прямий шлях через центр кругового шляху. Магнітний полюс постійного магніту розташовано зліва від центру даної трубки. Вимірюваний газ, який містить кисень, притягується до найсильнішої частини магнітного поля, що створюється магнітом. Коли кисень нагрівається за допомогою нагрівальної спіралі, в трубці, він втрачає свою магнітну сприйнятливість та виштовхується

вправо за допомогою холодного газу, який надходить з лівого боку трубки. Таким чином зліва на право в трубці генерується магнітний вітер.[8]

Магнітні аналізатори кисню, що працюють на принципі магнітного вітру характеризуються значною стійкістю до вібрацій та ударів. Але з іншого боку, оскільки метод його роботи заснований на теплопровідності газу, він чутливий до швидкої зміни температури навколишнього середовища та зміни складу газу. Крім цього, на вимірювання може впливати забруднення газу при контакті із сенсором.[8]

І останній метод вимірювання концентрації кисню парамагнітними датчиками це метод магнітної сили.[8]

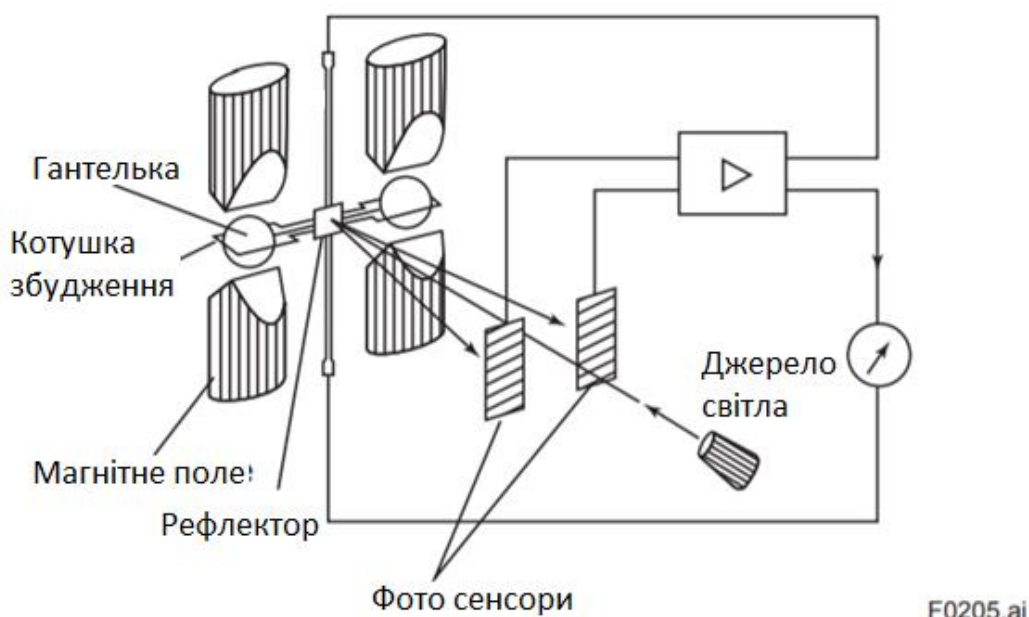


Рисунок 11 – Схематичне зображення сенсора кисню, який працює на основі методу магнітної сили. [8]

На рисунку 11[8] показано конструкцію вимірювального елементу, який складається із гантельки виготовленої з матеріалу з низькою магнітною сприйнятливістю, яка підвішена на платиновий дріт, або на кварцове волокно. Кисень що міститься в вимірюваному газі, притягається до точки максимального напруженості магнітного поля, внаслідок чого кульки на гантелі починають відхилятися в протилежному напрямі. Внаслідок даного відхилення дріт, на

якому закріплена гантелька скручується. Скручування визначається за допомогою джерела світла та відбивача, який прикріплений до центру дроту. Світловий сигнал, який потрапляє на детектор змушує текти струм в обмотці збудження для виправлення відхилення. Струм пропорційний концентрації кисню. Даний метод характеризується широким динамічним діапазоном і на нього не сильно впливають фонові гази. Його ж недоліками є його сприйнятливості до вібрації та ударів, а також даний вимірювальний елемент сприйнятливий до забруднення та корозії.[8]

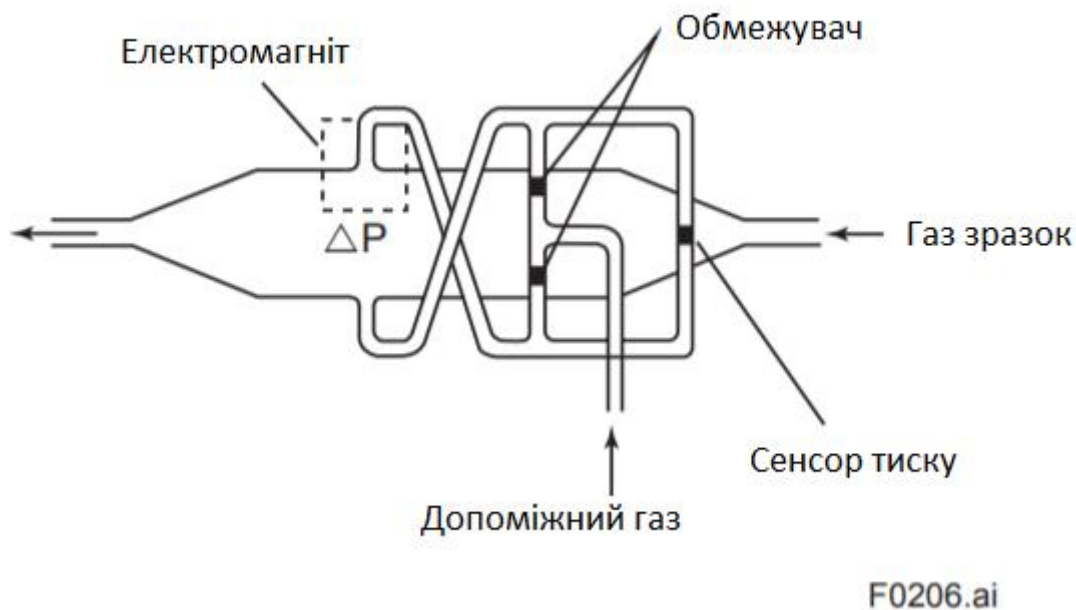


Рисунок 12 – Схематичне зображення сенсора кисню, який працює на базі методу магнітної сили.[8]

На рисунку 12 [8] зображено ще один тип чутливого елементу аналізатора кисню, який працює за допомогою методу магнітної сили. Коли два гази контактують у магнітному полі, створюється диференціальний тиск, пропорційний різниці магнітних сприйнятливостей газів. За умови, що вміст кисню в допоміжному (еталонному) газі, завжди залишається на постійному рівні, концентрацію кисню у вимірюваному газі можна визначити за допомогою диференціального тиску. Оскільки змінний струм дозволяє легше виявляти та

підсилювати, магнітне поле утворюється електромагнітом та є змінним. Для вимірювання малих змін тиску використовується мікрофонний сенсор або сенсор мікро потоку, який використовується в інфрачервоних газових аналізаторах. Цей спосіб потребує допоміжного газу, проте він має швидку реакцію на зміну концентрації кисню в газовій суміші, що аналізується. [8]

1.5 Метод лазерної спектроскопії

Вимірювання методом лазерної спектроскопії базуються на абсорбційній спектроскопії. Аналізатори, які працюють на даному принципі вимірюють кількість лазерного світла, яке поглинається (втрачається) при проходженні його через вимірюваний газ. Найпростішою формою аналізатора, що працює на базі даного механізму буде наступна конструкція. Лазер, який випромінює інфрачервоне світло, оптичних лінз, що фокусують світло через газ що вимірюється, а потім на електроніку, яка керує лазером та транслює сигнал детектора в сигнал яким представлено концентрацію газу. Молекули газу поглинають світло на певних довжинах хвиль, які називаються смугами поглинання. Це поглинання слідує закону Ламберта-Бугера-Брега. [8]

$$I = I_0 \cdot e^{E \cdot G \cdot L}; \quad 1.11 [8]$$

Де:

I – Інтенсивність світлового випромінювання після абсорбції,

I_0 – Початкова інтенсивність світлового випромінювання,

E – Коефіцієнт згасання,

G – концентрація вимірюваного газу,

L – довжина шляху що проходить світло.

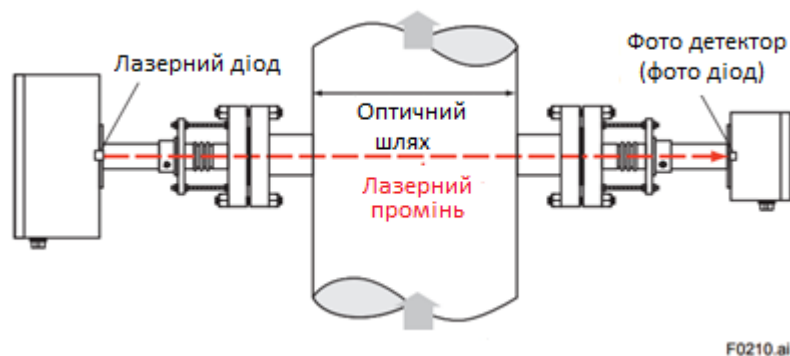


Рисунок 13 – Схематичне зображення лазерного сенсора кисню. [8],[10]

На рисунку 13 [8] зображено структурну схему простого газового аналізатора, який працює на методі лазерної спектроскопії. Тут ми можемо спостерігати описані вище вузли. Лазерний діод, оптичну систему, та детектор випромінювання. Концентрації потрібного газу визначається із спектру, що був поглинутий газами, що входять до складу газу - проби. Так наприклад, спектр поглинання вихлопного газу в ближньому ІЧ спектрі виглядає наступним чином.

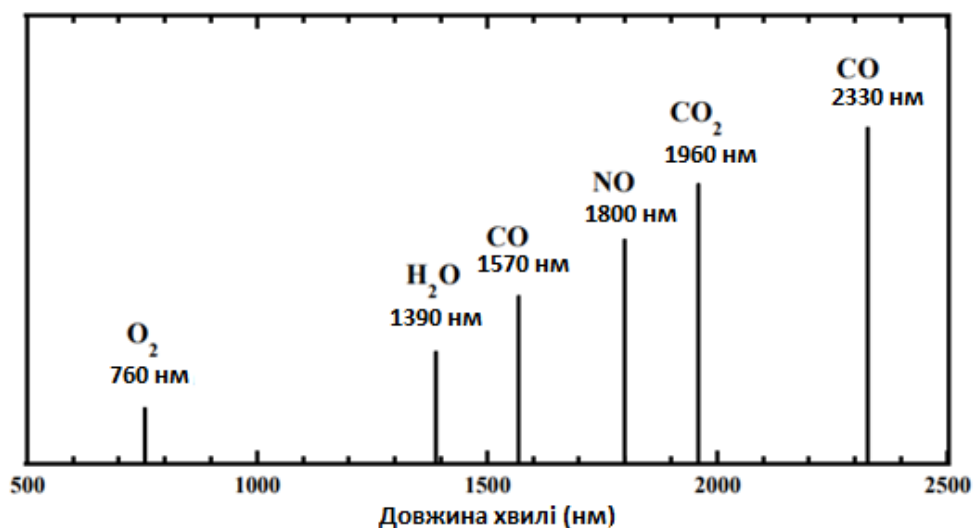


Рисунок 14 – Спектр поглинання деяких газів у ближньому ІЧ (інфрачервоному) спектрі. [8],[10]

1.6 Резистивний метод.

Принцип роботи даної методики полягає у вимірювання опору матеріалів опір яких залежить від концентрації (або парціального тиску) кисню у навколишньому середовищі. На відміну від сенсорів виготовлених із оксиду цирконію, сенсори чутливий елемент яких виготовлено із провідних оксидів металів або із складних твердих сумішей не змінює вихідну напругу, натомість він змінює свій опір. Опір такого чутливого елементу є функцією парціального тиску кисню у вимірюваній суміші та температури. Зміну опору описує наступне рівняння.[11][21]

$$R_{\text{sensor}} = \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) (pO_2)^m \quad 1.12 [11]$$

Де:

E_a - енергія активації провідності в матеріалі.

k - постійна Больцмана.

T - температура навколишнього середовища.

pO_2 - парціальний тиск кисню в навколишньому середовищі.

m - чутливість сенсора до концентрації (парціального тиску) кисню

За своєю природою оксиди металів, які підпорядковуються даному закону є напівпровідниками n-типу. Залежність опору провідних оксидів пояснюється хімією об'ємних дефектів. Зі збільшенням концентрації кисню в навколишньому середовищі, тобто при зростанні парціального тиску кисню в навколишньому газі (pO_2), кисневі вакансії в оксидах або в температурно стабільній кераміці заповнюються, що призводить до зміни опору матеріалу чутливого елемента. При заповненні вакансій вільним киснем із навколишнього середовища

зменшується кількість вільних (електронних) носіїв заряду, а отже, зі зростанням парціального тиску кисню зростає і опір таких матеріалів. [11][21].

До таких провідних оксидів відносяться SnO_2 , TiO_2 , SrTiO_3 , Ga_2O_3 та деякі інші матеріали [21].

Як можна бачити із формули 1.12 на опір даних матеріалів впливає не тільки парціальний тиск кисню в середовищі, що оточує сенсор, а й температура цього середовища. Це означає що показники сенсора будуть термозалежними. Однак існують матеріали опір яких не залежить від температури. Це такі матеріали як: La_2CuO_4 , $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-b}$, $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-b}$ та $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-b}$. [21]

1.7 Висновок до розділу

Отже, як можемо бачити, існує велика кількість різних методик, які дозволяють визначити парціальний тиск (або концентрацію) кисню у газовому середовищі. В подальшому, після розгляду конструкції та рішень, що застосовуються у промисловості можна буде обрати методику та фізичні принципи на яких буде заснована конструкція нашого сенсора. Достатньо буде шише відкинути методики, які нам не підходять, та серед тих, що залишилися обрати ту, яка найбільше нам підходить.

2 Сенсор кисню для двигунів внутрішнього згорання

Простими словами, лямбда зонд є звичайним сенсором кисню. Лямбда сенсором (або ж лямбда зондом) він називається із-за сфери свого застосування. Такі датчики застосовуються для визначення і подальшого контролю відношення повітря до палива у паливно-повітряній суміші двигунів внутрішнього згорання а також у викидах що виникають в результаті спалювання деяких видів палива у промисловості. Назва цього типу сенсорів пішла від відношення паливо - повітря, яке зазвичай позначається як грецька літера λ (лямбда).

Дані сенсори в режимі реального часу визначають чи є паливна суміш багатою або бідною, тобто фіксують надлишок або нестачу палива у суміші. Датчики даного типу розміщують в потоці вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання. А отже, вони безпосередньо не вимірюють кисень або паливо, що поступають в двигун, натомість маючи інформацію від сенсорів кисню в комбінації із інформацією із інших джерел, можна непрямим способом визначити співвідношення паливо - повітря.

Метою використання даних сенсорів є забезпечення оптимальної роботи системи електронного впрыску палива в двигун внутрішнього згорання. Іншою ж метою є контроль та зменшення, а в ідеальному випадку відсутність токсичних викидів таких як не згоріле паливо, чадного газу та оксидів азоту до атмосфери. Паливо що не згоріло є причиною нестачі кисню в циліндрі двигуна, або іншими словами багатій паливної суміші. Воно забруднює атмосферу леткими вуглеводнями. Окрім забруднення атмосфери це є неефективним використанням палива, а значить ефективність роботи двигуна зменшується. Другим видом небезпечних викидів є чадний газ, або ж оксид вуглецю, який утворюється під час згорання суміші незалежно від того чи є суміш бідною чи багатою від цього залежить лише кількість газу, що утворюється. Третій вид викидів це оксиди азоту (гази NO_x) є результатом температур в камерах згорання, що перевищують 1300K. Даний процес напроти відбувається із-за надлишку кисню в паливній

суміші. Дані викиди спричиняють утворенню смогу та кислотних дощів, що теж має пагубний вплив на екологію. Також це є проблемою великих міст де із-за великої кількості різноманітного транспорту з двигунами внутрішнього згоряння повітря дуже забруднене їх викидами.

Звісно ж тут перелічено не всі викиди, які є результатом роботи двигуна внутрішнього згоряння, оскільки вони залежать від типу та складу палива яке використовується, а точніше від домішок, які в ньому містяться, однак причиною їх появи є саме процес горіння, а значить на них відношення паливо-повітря впливає слабо. Проте в сучасних транспортних засобах для повного окиснення деяких продуктів горіння, які повністю не згоріли в циліндрі двигуна, використовується каталізаційний конвертор, який дозволяє повністю окислити деякі продукти горіння за допомогою остаткового кисню в вихлопних газах. На деяких сучасних рішеннях використовують декілька сенсорів кисню для визначення як відношення паливо-повітря так і визначення правильності роботи каталізаційного нейтралізатора вихлопних газів двигуна внутрішнього згоряння.

Інформація про концентрацію кисню надходить до комп'ютера керуванням двигуном або електронного блоку керування (ЕБК), який на основі вимірів сенсорів регулює кількість палива, що потрапляє до двигуна для компенсації надлишку повітря або палива. ЕБК намагається підтримувати відношення паливо-повітря близьким до стехіометричного. Метою цього є компроміс між потужністю, споживанням палива та рівнем викидів двигуна.

Для виготовлення чутливих елементів лямбда зондів використовують різні матеріали а також різні конструкції самих чутливих елементів, а отже вони мають різні характеристики, розглянемо їх ближче.

2.1 Чутливі елементи на основі оксиду цирконію

Принцип роботи чутливих елементів виготовлених із оксиду цирконію полягає в наступному. Кераміка з оксиду цирконію (ZrO_2), яка було стабілізована оксидом кальцію (CaO) або оксидом ітрію (Y_2O_3) представляє собою твердий електроліт, який проводить тільки іони кисню при умові, що електроліт нагрітий до високої температури. Для оксиду цирконію ця температура становить $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8],[9]. За принципом роботи чутливі елементи на основі оксиду цирконію є твердотільними гальванічними елементами Нернста.

Такі сенсори поділяють на потенціометричні та амперометричні. І застосовуються вони для вимірювання кисню в газах та в розплавлених металах [9]. Спочатку розглянемо конструкцію та принцип роботи потенціометричного сенсора.

2.1.1 Потенціометричний сенсор на основі оксиду цирконію

Даний тип сенсорів один з найпопулярніших, які виготовляються промисловістю зараз. Конструктивно такі сенсори виконують у вигляді циліндра, який вкручується в вихлопну трубу. При чому в залежності від потреби такі сенсори можливо монтувати як на вихідному колекторі двигуна для моніторингу кожного циліндра, так безпосередньо перед входом каталізаційного конвертора, так і після конвертора, якщо потрібно визначати ще й правильність роботи останнього. Промислово виготовлений сенсор кисню для двигуна внутрішнього згорання має наступний вигляд.



Рисунок 15 - Промисловий сенсор кисню для двигунів внутрішнього згорання виробництва компанії NGK SPARK PLUG CO. LTD. [17]



Рисунок 16 промисловий сенсор кисню для двигунів внутрішнього згорання виробництва компанії Bosch [18]

Конструктивне виконання даних сенсорів від різних виробників схоже, та має наступний вигляд.

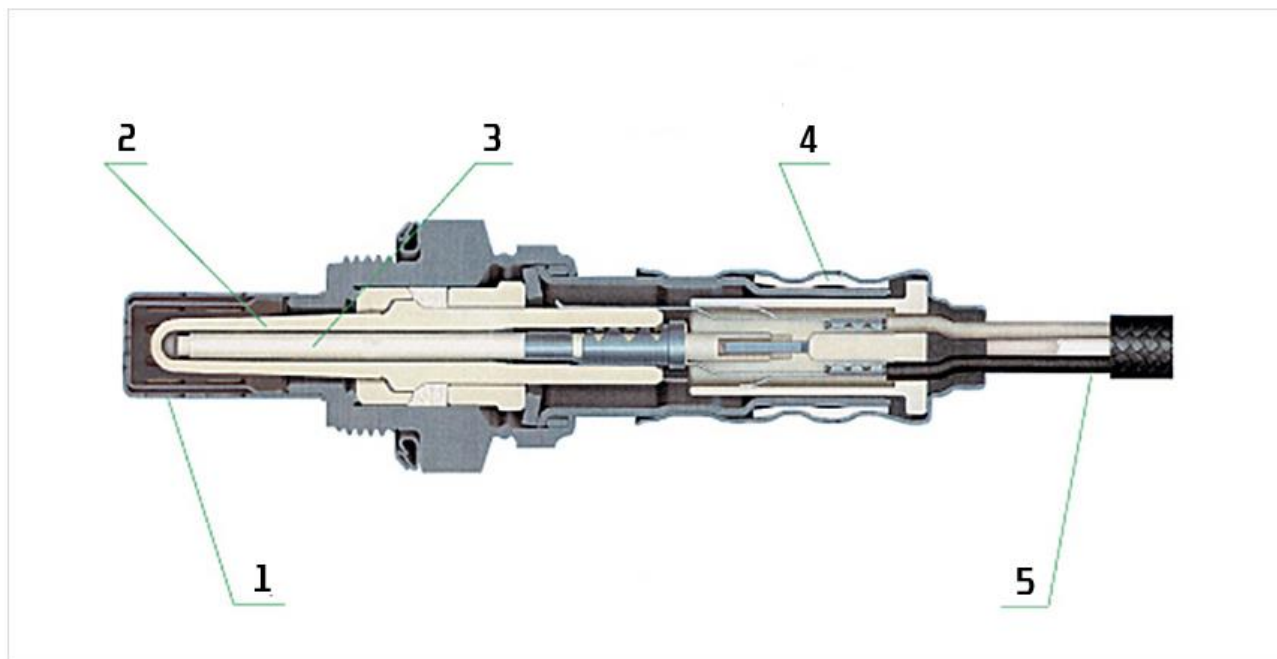


Рисунок 17 – розріз цирконієвого потенціометричного сенсора кисню.[17]

Як можемо бачити на рисунку 17 зображено розріз цирконієвого потенціометричного сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання. Елементи показані на рисунку вказують на наступні конструктивні елементи.

1 - захисна трубка (захищає чутливий елемент від швидкого газового потоку, та від різних частинок в газі).

2 - цирконієвий чутливий елемент з внутрішньої та зовнішньої сторін покритий платиновим шаром (генерує напругу у відповідь на концентрацію кисню у навколишньому середовищі).

3 - керамічний нагрівальний елемент (нагріває чутливий елемент для швидкого виходу сенсора до робочого температурного режиму, існують сенсори без нагрівача, в такому варіанті вони нагріваються вихлопними газами, однак час їх виходу до робочого режиму значно вищий).

4 - фільтр (повітропроникний, водонепроникний фільтр, який пропускає атмосферне повітря до електроду порівняння (внутрішня частина чутливого елементу)).

5 - Провідники. Потрібні для підведення живлення до нагрівача та для прийому сигналу з чутливого елементу.[17]

2.1.2 Амперометричний сенсор на основі оксиду цирконію

Тепер розглянемо принцип роботи амперометричного сенсора кисню. Принцип його роботи базується на тому, що при подачі напруги на твердий електроліт, кисень електрохімічно переноситься через електроліт від катода до анода. Коли напруга достатньо висока щоб O_2 на катоді був близьким до нуля, струм що проходить до електроліту насичується до певного значення, яке залежить від концентрації кисню в вимірюваному середовищі [9]. Даний механізм дуже добре підходить для вимірювання концентрації розчиненого кисню в рідинах, однак він не підходить для вимірювань в газових середовищах. Така проблема виникає із-за того, що швидкість дифузії кисню в газовій фазі на чотири - п'ять порядків вищий ніж у воді. Для подолання даної проблеми, перед катодам встановлюють спеціальний дифузійний бар'єр для кисню. В такому разі бар'єр обмежує швидкість дифузії кисню до катода швидкістю нормальної дифузії через бар'єр та швидкістю дифузії Кнудсена. Для запобігання забруднення пористих бар'єрів, на теперішній час в якості дифузійного бар'єру використовують змішані оксидно – йонні / електронні провідники в якості щільного дифузійного бар'єру.

Конструкцію чутливих елементів даного типу показано на рисунку 15. Тут можна спостерігати комірку накачки, яка виконує функцію мембрани для кисню що міститься в досліджуваному газі та з чутливої комірки, яка в свою чергу, використовується для визначення концентрації кисню в пробному газі відносно повітря. Також на кресленні можна спостерігати нагрівальний елемент. Тут він потрібний для того щоб сенсор починав працювати відразу, а не тоді коли

нагріється вихлопними газами, оскільки, як зазначено вище, оксид цирконію набуває провідності при температурі близькій до 315 °C [8][9].

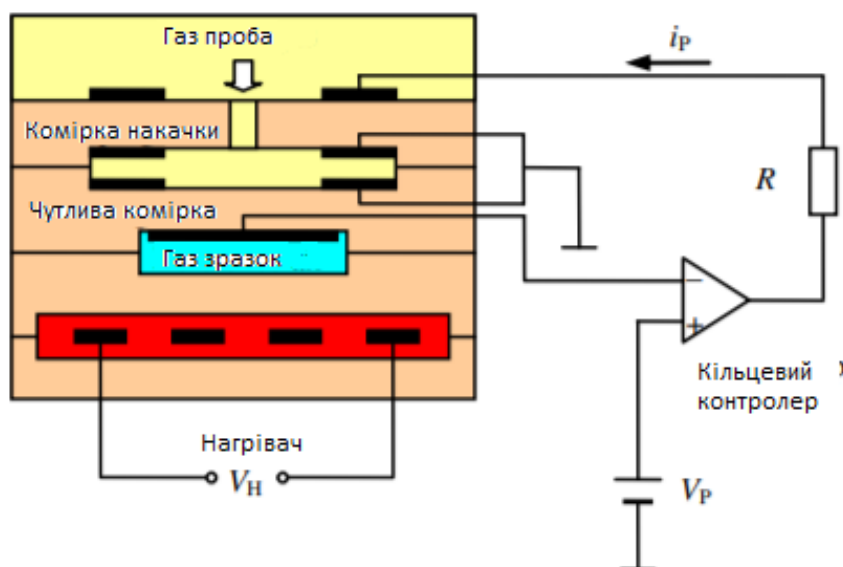


Рисунок 18 – Схематичне зображення амперометричного сенсора кисню виготовленого із оксиду цирконію. [8],[9]

Вольт-амперна характеристика сенсорів такого типу складається із трьох областей, я показано на рисунку 18[9],

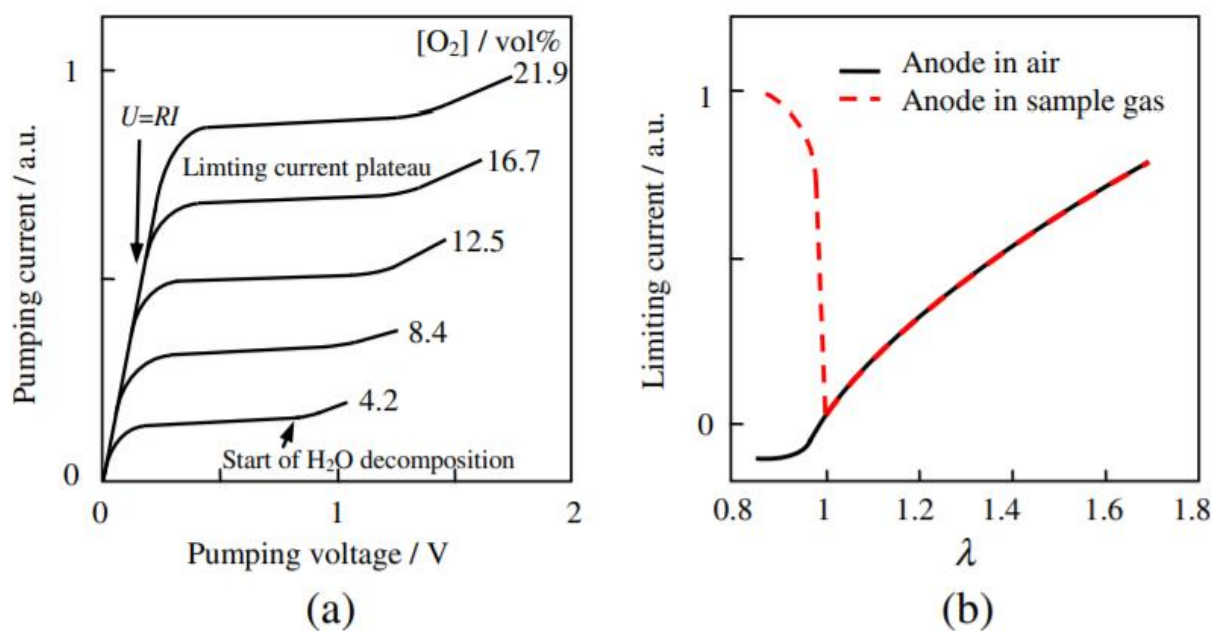


Рисунок 19 – Вихідна ВАХ амперометричного сенсора кисню. [8],[9]

При низькій напрузі накачки, вхідний струм поступово, лінійно, збільшується зі збільшенням прикладеної напруги. Дані відхилення зумовлені омичною поведінкою твердого електроліту. При проміжній прикладеній напрузі досягається плато струму, що обмежений концентрацією кисню. В даній області можна отримати корисну інформацію про концентрацію кисню в газі пробі. При високій напрузі вихідний струм повільно починає зростати з ростом напруги. Це пов'язано з електрохімічним розкладенням деяких викидів що утворюються при згорянні палива. Із-за цих причин такі сенсори, можуть працювати при напрузі 0.4 – 0.8В, а найчастіше працюють при 0.5 – 0.6В [8][9]. Як можна бачити на рисунку 19, струм залежить від λ (відношення паливо - кисень в паливній суміші) майже лінійно.

Технологічно такі сенсори виготовляються у вигляді чутливого елемента, який складається із двох комірок. Комірки накачки та чутливої комірки, як показано на рисунку 18 розділені порожниною. Ефективний дифузійний бар'єр реалізується за допомогою декількох механізмів. Це плоский пористий шар, отвору або зазору, бокових пористих дифузійних шарів, або кільцевого пористого шару з отвором в центрі. В залежності з полярністю напруги накачки, в порожнину між електродами накачується або відкачується кисень з метою регулювання парціального тиску та підтримання постійної Нернста.

Даний тип сенсорів на відміну від інших має лінійну зміну характеристики поблизу стехіометричної точки, конструктивно він схожий до попередніх, він виконується аналогічно до попередніх. Сенсори даного типу виглядають наступним чином.



Рисунок 20 – Промисловий цирконієвий амперометричний сенсор кисню компанії Borsch та Pewatron Deutschland GmbH. [18][19]

На рисунку 20 зображено промислово виготовлений сенсор кисню компанії Pewatron Deutschland GmbH. Зправа знаходиться сенсор для вимірювання концентрації кисню в вихлопних газах двигуна внутрішнього згорання (або так званий λ -зонд). З права зображено сенсор аналізатора кисню в газових середовищах.

Конструктивно дані сенсори виконують наступним чином.

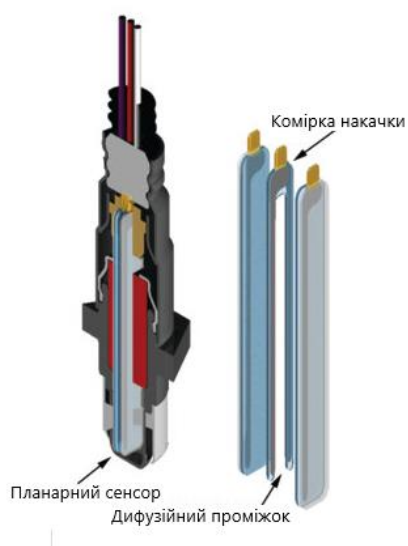


Рисунок 21 – Будова амперометричного цирконієвого сенсору кисню.[20]

Як можна бачити на рисунку 21 зображено будову амперометричного цирконієвого сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання. Як можна примітити зовнішня конструкція схожа з виконанням сенсорів описаних вище, це потрібно для універсальності. Однак внутрішньо вони значно відрізняються як будовою електродів так їх кількістю ну і відповідно принцип роботи також інший.

2.2 Чутливі елементи на основі оксиду титану TiO_2

Принцип роботи лямбда зонда виготовленого із діоксиду титану описано в пункті 1.6, однак він має певні особливості в своїй експлуатації. Із-за різкої зміни парціального тиску кисню поблизу стехіометричної точки опір чутливого елементу також змінюється поблизу стехіометричної точки стрибком. Залежність опору такого елементу від парціального тиску кисню можна побачити на рисунок 17 [11]

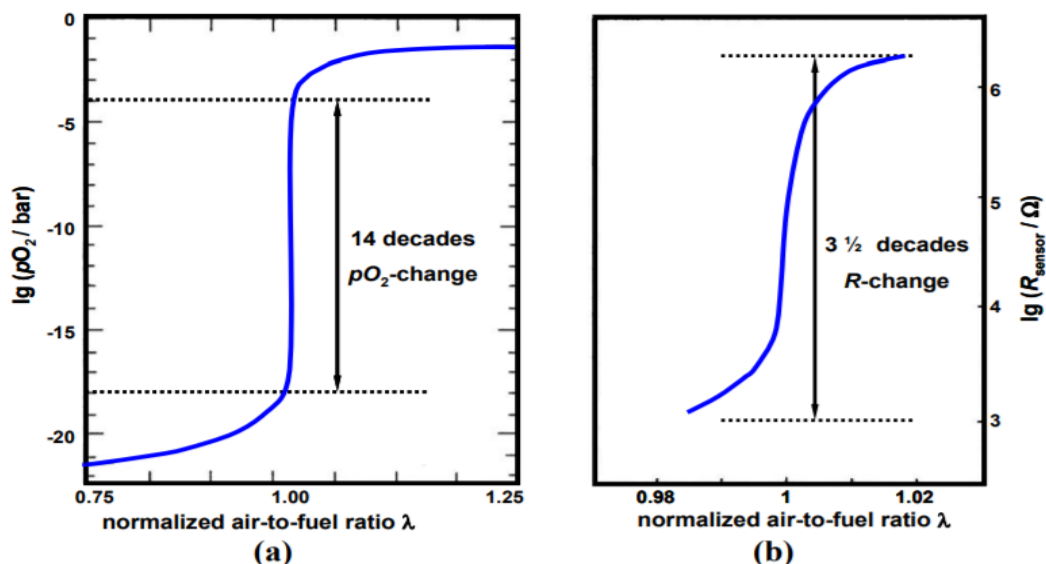


Рисунок 22 – Вихідна характеристика резистивного сенсора виготовленого із діоксиду титану (TiO_2). [11]

Як можна бачити даний тип сенсора аналогічно до потенціометричного сенсора виготовленого із діоксиду цирконію є вузько смуговим і може показувати лише те чи є паливна суміш бідною чи багатую. Однак значною перевагою сенсорів даного типу є те, що їм не потрібен зразковий газ відносно якого вимірюється концентрація кисню в пробному газі на відміну від вище розглянутих цирконієвих. Це означає що конструктивно такі сенсори виготовити простіше, оскільки його можна розмістити в каналі відведення вихлопних газів. Другою перевагою даних сенсорів є те, що вони працюють відразу після увімкнення двигуна, а не після того як сенсор нагріється. Однак необхідно зазначити, що в цирконієвих сенсорах для забезпечення негайного увімкнення є вбудований нагрівальний елемент, який нагріває чутливий елемент сенсора перед початком роботи.[11]. Також, значною перевагою сенсорів виготовлених із оксиду титану є те, що їх швидкість реакції на зміну парціального тиску у вимірюваному газі вища ніж у цирконієвих сенсорів. [12]

Конструктивно чутливі елементи виготовляють у вигляді резистивної щільної тонкої або пористої товстої плівки на підкладці із оксиду алюмінію (Al_2O_3) або оксиду кремнію (SiO_2)[12][13]. Проблемою резистивних сенсорів на основі оксиду титану є зменшення їх чутливості при зниженні температури. Чутливість сенсора змінюється від об'ємної до поверхневої. При цьому сенсор починає реагувати на окиснювальні та відновлювальні гази NO_2 та CO .[11][12] Для зменшення впливу даних ефектів на чутливість сенсорів чутливий елемент сенсора легують йонами металів, які збільшують його чутливість. До переліку металів, що використовують при легуванні чутливого елемента входять: In, Mg, Cr, Nb, W та найпопулярнішими домішками, які використовують для покращення властивостей сенсорів є благородні метали Au, Pt, Pd.[12][13].

Сенсори такого типу також виготовляються промисловістю. Однак вони не настільки популярні як сенсори на основі оксиду цирконію. Застосовуються вони аналогічно до потенціометричних. Зовнішнє конструктивне виконання схоже до

попередніх сенсорів та виконується у варіанті що вкручується у вихлопну систему двигуна.



Рисунок 23 промисловий сенсор кисню із оксиду титану LEB396 / SEB396 компанії Lucas. [21]

Як можемо бачити, такі сенсори також знаходять своє застосування у промисловості. Внутрішня будова такого сенсора більше схожа до амперометричного цирконієвого сенсора та показана на рисунку 23.



Рисунок 24 - Внутрішня будова сенсора кисню із діоксиду титану. Зображено загальний вигляд такого сенсора а також передню та задню сторону чутливого елемента.[21]

Як можна бачити на рисунку 24 сенсор кисню із діоксиду титану складається всього із однієї керамічної пластини на яку нанесений чутливий резистивний шар із діоксиду титану.

2.3 Чутливі елементи на основі титанату стронцію SrTiO_3

Іншим типом матеріалу, який використовують для виготовлення чутливих елементів сенсора кисню є титанат стронцію. Аналогічно до сенсорів виготовлених із діоксиду титану сенсори виготовлені із титанату стронцію є резистивними. Оскільки механізм роботи даних сенсорів схожий з механізмом роботи сенсорів виготовлених з діоксиду титану, то дані сенсори мають схожі характеристики. Тобто вони також є вузькосмуговими. Проте їх значною перевагою є їх швидкість відгуку, яка ще більша ніж у сенсорів виготовлених із TiO_2 [11]. На приклад тонкоплівкові сенсори виготовлені із титанату стронцію товщиною до 1 мкм можуть досягати часу відгуку менше 10 мс [11]. Товстоплівкові сенсори також можливо виготовляти із даного матеріалу, проте вони не позбавлені значних недоліків.

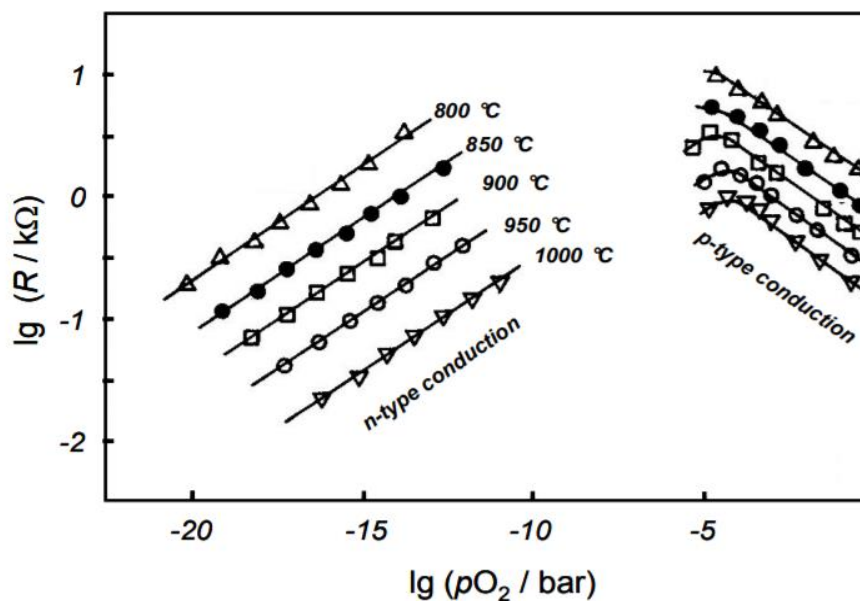


Рисунок 25 - Залежність опору титанату стронцію (SrTiO_3) від парціального тиску кисню. [11]

На Рисунку 25 показана залежність опору типової нелегованої товстої плівки із титанату стронцію. Два основних недоліки стають очевидними. Це неясність характеристики, та температурна залежність характеристик сенсора. Крива складається із двох гілок. Це гілка *n*-типу, в якій поглинання кисню (із-за підвищеного парціального тиску кисню pO_2) зменшує концентрацію електронів і, відповідно, збільшує питомий опір матеріалу. Та гілки *p*-типу, в якій поглинання кисню супроводжується збільшенням концентрації дірок, що призводить до зменшення питомого опору.[11]

Для отримання однозначної характеристики чутливий елемент легують. При цьому легке легування донорною домішкою зсуває криву питомого опору направо, а сильне легування акцепторною домішкою зсуває криву питомого опору вліво. Обидві ці концепції дозволяють отримати однозначні характеристики сенсора. В залежності від застосування обирається одна із них.[11]

Донорне легування призводить до появи провідності *n*-типу на всьому робочому проміжку. Питомий опір сенсора монотонно зростає з парціальним тиском кисню на всьому робочому проміжку. Зміна питомого опору розраховується за формулою 2.4, степінь *m* для даного матеріалу становить 0.25. Час відгуку сенсорів виготовлених із легованого донорами титанату стронцію знаходиться в діапазоні 30 мс.[11]

Сильне акцепторне легування призводить до появи провідності *p*-типу на всьому робочому проміжку. В акцепторному титанаті стронцію лірки переважають над електронами. В основному, вони компенсуються кисневими вакансіями. Різка зміна парціального тиску кисню в оточуючій атмосфері призводить до зміни концентрації кисневих вакансій. Включення нових атомів кисню призводить до появи додаткових дірок та, відповідно, до зменшення питомого опору. Питомий опір монотонно зростає з ростом парціального тиску кисню. Зміна питомого опору розраховується за допомогою формули xx, степінь $m = - 0.25$. Результиуючий дифузійний процес визначається високою рухливістю

кисневих вакансій, тому сенсори дуже швидко реагують на зміну парціального тиску кисню. Для сенсорів легованих залізом час реакції на зміну парціального тиску становить менше 4 мс.[11]

2.4 Перспективні матеріали для виготовлення чутливих елементів

2.4.1 Температурно стабільна кераміка

Проведені різними людьми дослідження у сфері матеріалознавства дали на виході знання про інші матеріали опір яких залежить від парціального тиску кисню. При цьому питомий опір деяких матеріалів є незалежним від температури середовища у якому розміщено чутливий елемент.

Так, наприклад, було виявлено, що питомий опір системи $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) є незалежним від температури навколишнього середовища але є залежним від парціального тиску кисню при $x = 0.3 - 0.4$. [14], а система $\text{BaFe}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ (BFT) проявляє схожі характеристики при $y = 0.2 - 0.3$ [15].

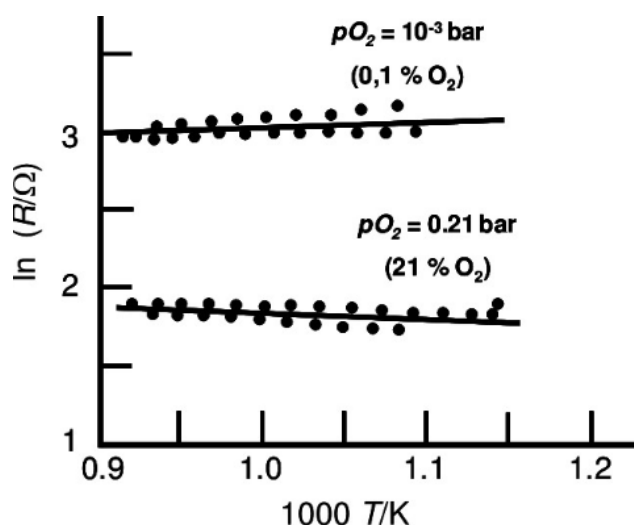


Рисунок 26 - Залежність питомого опору системи $\text{BaFe}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ (BFT) від температури. Для двох значень парціального тиску кисню.[15]

Після цього було виявлено, що тонкоплівковий сенсор виготовлений із $\text{La}_2\text{CuO}_{4+a}$ (куприт лантану) також проявляє властивості описані вище.[16]

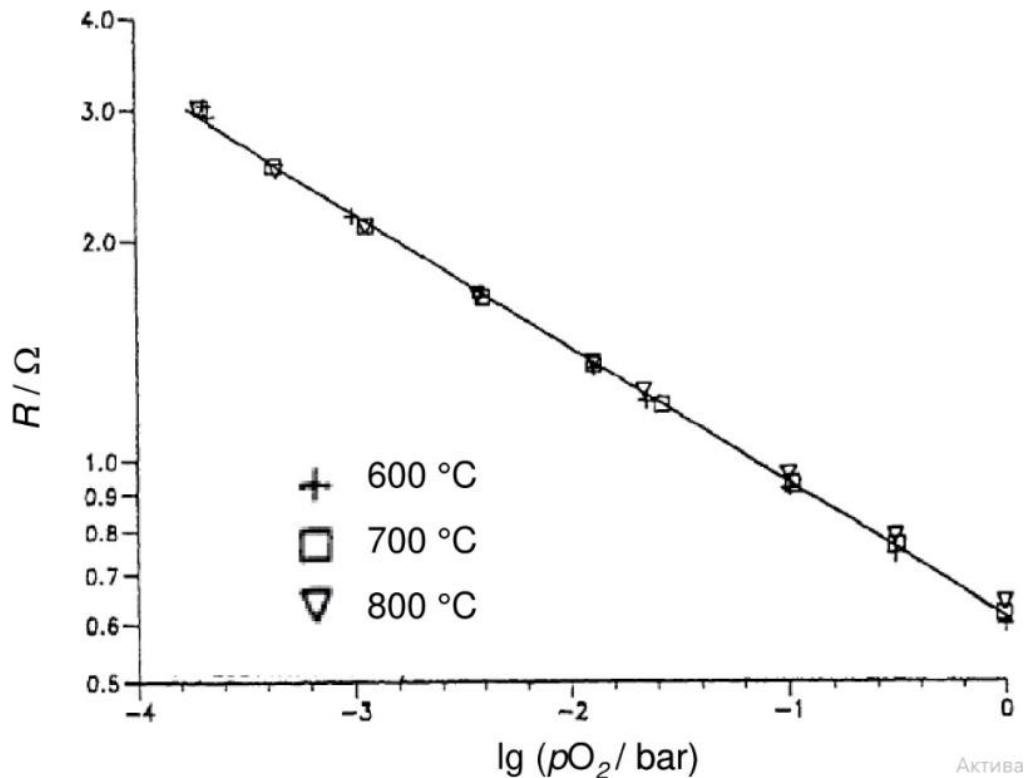


Рисунок 27 Залежність опору куприту лантану від парціального тиску кисню при різних температурах[16]

Як можемо бачити з рисунка 27 даний матеріал є дуже термостабільним, а значить температурною залежністю даного сплаву можна знехтувати. Низька зміна опору а також і його значення показує, що куприт лантану є добрим провідником струму, що в купі з температурною залежністю опору даного матеріалу дозволяє використовувати в якості нагрівального елементу саму чутливу плівку. Тобто можна повністю відмовитися від нагрівального елементу, який використовується в цирконієвих сенсорах. Час відгуку для таких сенсорів становить близько 1 мс. Проте значним недоліком сенсорів виготовлених із таких матеріалів є їх обмежена температурна стабільність та нестабільність при знаходженні у відновлювальних середовищах.[11],[15]

Для покращення характеристик матеріалу STF, описаного вище його додатково легують, по аналогії із сенсорами із оксиду титану та титанату стронцію. Однак така обробка потребує розміщення проміжного захисного шару між чутливим матеріалом та підкладкою для захисту підкладки від проникання в неї легуючої домішки.[11]

Інша проблема таких матеріалів впливає зі сфери їх застосування. В більшості випадків такі сенсори використовуються в суворих середовищах двигунів внутрішнього згорання або в димоходах різних печей або інших агрегатів де відбувається згорання якихось речовин. Окрім високих температур та різних швидкостей потоку гарячого повітря такі сенсори постійно стикаються з краплями води, частинками сажі та іншим. Одним із компонентів вихлопних газів, по крайній мірі у двигунів внутрішнього згорання, є діоксид сірки. Значною проблемою є те, що навіть дуже маленької концентрації діоксиду сірки в декілька частинок на мільйон достатньо для руйнування сенсорів. Це також стосується і інших сенсорів виготовлених із оксиду цирконію. STF дуже швидко отруюється, це пояснюється високою стабільністю SrSO_4 який утворюється в структурі сенсора при його роботі в середовищі із вмістом SO_2 . Фізично це впливає у вигляді зростання опору сенсора. Це відбувається із-за того, що хемосорбована молекула SO_2 здатна захоплювати дірки в зоні провідності STF. Проте при $t < 600^\circ\text{C}$ отруюється тільки поверхня розділу керамічних зерен із навколишнім середовищем. А це означає що сенсори зі щільними плівками або пористі сенсори але з крупними зернами менше реагують на отруєння SO_2 . Проте такі сенсори мають нижчий час відгуку.[11]

Проте для захисту чутливого елементу від отруєння на чутливу плівку наносять захисне пористе покриття, яке не дозволяє молекулам діоксиду сірки потрапляти на чутливу плівку та отруювати її.[11]

2.4.2 *n*-провідні оксиди металів

Наступними матеріалами, які можна використати для виготовлення чутливих елементів сенсорів є провідні оксиди металів. В попередніх розділах було розглянуто TiO_2 , який є провідним оксидом металу. Однак в даному розділі будуть розглянуті інші оксиди металів з *n* - типом провідності. Наступним матеріалом є оксид галію (Ga_2O_3). Оксид галію існує тільки в одній стабільній формі (моноклинна β -форма) з температурою плавлення більше 1700 С. Ці властивості роблять даний матеріал дуже привабливим для використання його при високих температурах та суворих умовах. Опір тонкої плівки з оксиду галію залежить у відповідності з рівнянням 2.4[11] при $m = 0.25$. Проте дані сенсори мають значні недоліки. Це висока енергія термічної активації провідності, яка становить близько 2 еВ, затрудняє застосування даних сенсорів без точного регулювання температури. Також спостерігаються сильні аномалії $R(p_{\text{O}_2})$ при дуже низьких значеннях p_{O_2} . Крім цього, реакція на відновлювальні компоненти, такі як, етанол, пропан і тд. на стільки сильна, що її не можна ігнорувати у порівнянні з відгуком до кисню. Враховуючи всі ці недоліки оксид галію не використовують для виготовлення промислового виготовлення сенсорів кисню.[11]

Наступним матеріалом є оксид церію. Він добре відомий як матеріал для зберігання кисню в триконтурних каталізаційних конверторах вихлопних газів. Оксид церію може змінювати ступінь окиснення з Ce^{3+} (Ce_2O_3) на Ce^{4+} (CeO_2) і, відповідно, його можна використовувати для зберігання кисню. Оскільки питомий опір оксиду церію залежить від парціального тиску кисню в середовищі де він знаходиться його також можна використовувати для визначення наявності та концентрації кисню. При додаванні діоксиду цирконію до діоксиду церію покращується як термостабільність так і ємність накопичення кисню, яка залежить від відношення Ce / Zr . Також кількість накопичення кисню можна збільшити легуючи даний матеріал атомами La або Nd. Іншим способом є

формування поверхні чутливого елементу із нанокристалічного діоксиду церію - діоксиду цирконію це зменшує ентальпію утворення кисневих вакансій[11]

Значним недоліком сенсорів виготовлених із оксиду церію є їх низька швидкість відгуку. Проте, якщо на базі оксиду зробити складний сплав, на подоби тих, що описані вище, можна отримати високу швидкодію та високу температурну стабільність такого матеріалу. До таких систем відносяться наступні матеріали $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ та $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ [11]

2.5 Висновок до розділу

Отже, після розгляду конструкцій таких сенсорів, та матеріалів, що використовують для їх виробництва, а також перспективних матеріалів, які можна використати в теорії, можна зробити висновки про те, що існують три різних технології виробництва таких сенсорів, які повністю між собою відрізняються як за способом виробництва так і за принципом роботи. Тепер для того щоб обрати тип сенсора та матеріал для нього потрібно проаналізувати інформацію із двох попередніх розділів.

3 Розробка сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання

Отже, після того як я розглянув різні методи вимірювання концентрації (або парціального тиску) кисню в газовому середовищі, а також розглянув різні промислові конструкції, які мають реальне застосування в наш час. Можна приступити до проектування сенсора кисню для вимірювання залишкового кисню у вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання.

3.1 Аналіз теоретичних даних

Почнемо із аналізу та підбору методики вимірювання кисню в газовому середовищі, яка підійде до наших умов. А саме висока температура, наявність водяного пару в газовому середовищі, наявність малодисперсних часточок в середовищі, наявність кородуючих речовин. Також дані сенсори можуть експлуатуватися при високій вологості, та при високих рівні вібрацій та перепаді температур.

Розглянемо метод вимірювання описаний в пункті 1.1, якщо розглядати варіант комірки із рідким електролітом, то її застосування є не можливим із-за її низької надійності, малого часу роботи, та її неможливості працювати при високих температурах. Проте варіант із твердотільним електролітом є дуже привабливим для нашого застосування. Оскільки для виготовлення такої паливної комірки використовується корозійно стійкі матеріали. А також такі комірки можуть працювати тільки при високих температурах, що підходить до наших умов експлуатації. Іншим важливим фактором на користь даного методу є те, що даний метод є найпопулярнішим при виготовленні промислових сенсорів, а значить існує багато промислових конструкцій, які можна взяти за основу.

Далі розглянемо методику оптичного вимірювання концентрації кисню в газовому середовищі, яка описана в пункті 1.2. Як можна бачити із вище

вказаного пункту даний метод використовує світло видимого діапазону. Також в пункті 1.2 показано будову вимірювальної головки такого сенсора, з чого можемо бачити, що вона має дуже складну будову із вбудованим хвилеводом. Також до складу такого сенсора входять киснепроникні полімери. Все це вказує на те, що даний сенсор не зможе працювати при високих перепадах температур, при високих температурах, а вихлопні газі на виході із двигуна мають високу температуру. Також наявність хвилеводу та різних оптичних систем вказує на те, що даний сенсор швидко виходитиме зі строю при високому рівні вібрацій. А отже дана методика не підходить для нашої мети.

Іншим методом, розглянутим в пункті 1.3 є метод визначенню концентрації кисню за допомогою ультразвуку. На практиці даний метод є можливим лише для бінарних газових сумішей та квазібінарних (де концентрацію інших газів настільки низька, що нею можна знехтувати, наприклад, повітря). Вихлопні газу двигуна внутрішнього згорання це суміш із великої кількості різних газів та аерозолів, що робить неможливим застосування такого сенсора для вимірювання концентрації кисню в вихлопних газах. Також значною проблемою є постійна зміна швидкості потоку газу у двигуні в залежності від циклу двигуна та потужності, яку він розвиває в заданий момент часу.

Наступним розглянемо принцип роботи парамагнітних сенсорів кисню, описаних в пункті 1.4. Дані сенсори в окремих реалізаціях виглядають дуже привабливо, оскільки вимірюваний газ (який в нашому випадку є вихлопним газом двигуна внутрішнього згорання, містить в собі їдкі речовини та спричиняє корозію) не потрапляє на вимірювальні елементи, що говорить про довговічність таких сенсорів, оскільки головною причиною поломки сучасних сенсорів є механічне руйнування чутливого елемента викликане корозією в жорсткому середовищі, при поломці двигуна, або повним вичерпанням ресурсу електродів. Логічним буде уявити, що сенсор в якого вимірювальний елемент не контактує з агресивним середовищем матиме вищу надійність та час напрацювання на відмову. Однак є одна проблема, яка руйнує всі плани по використанню даних

сенсорів для вимірювання залишкового кисню в вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання. Це висока температура, при якій доводиться працювати таким сенсорам. Проблема в тому, що при нагріванні кисень втрачає свої парамагнітні властивості[8], а отже і сенсор припинить правильно функціонувати. Отже, в теорії, щоб сенсор такого типу функціонував в якості лямбда зонда необхідно охолоджувати вихлопні гази перед сенсором, що є складною та безглуздою задачею, оскільки це унеможливить подальше доокиснення незгорілих решток палива у каталізаційному конвертері. А значить, що такий метод вимірювання теж не підходить для нашої мети.

Наступним розглянутим методом є метод лазерної спектроскопії. Принцип роботи даного методу описано в пункті 1.5. Значною перевагою даного методу є те, що окрім концентрації кисню він може вимірювати будь-які інші гази, тобто сенсор побудований на даному принципі не є селективним. Однак значним недоліком даної методики є необхідність жорсткої фіксації лазерного діода напроти фото детектора. Також значний вплив на вимірювання будуть вносити різні малодисперсні часточки, наприклад, часточки сажі, які можуть утворюватися при згоранні палива. Отже, неможливість системи, побудованої на даному принципі, працювати при високих рівнях вібрацій, а також при наявності підвішених часточок в середовищі робить неможливим його застосування для нашої мети.

Останнім із розглянутих методів є метод вимірювання опору матеріалів залежних від кисню описаний в пункті 1.6. Даний метод також допустимий для нашого застосування, оскільки матеріали з яких виготовлюються такі сенсори є стійкими до їдких речовин складників вихлопних газів. Також такі сенсори можуть працювати при високих температурах, оскільки провідні оксиди металів описані в пункті 1.6 мають температуру плавлення вище 1500C, що значно розширює область їх застосування. Також великою перевагою даних сенсорів є простота їх конструкції та відносна простота їх виготовлення.

Отже, проаналізувавши досліджені дані, отримані в попередніх розділах про різні принципи вимірювання концентрації кисню в газовому середовищі, а також проаналізувавши конструкції деяких сенсорів, що виготовляються сучасною промисловістю можна обрати конструкцію сенсора та принцип роботи на якому він буде заснований. Для нашого застосування, а це не пряме вимірювання відношення повітря - паливо в паливній суміші двигуна внутрішнього згорання шляхом вимірювання залишкового кисню у вихлопних газах. На основі цих даних виконується керування подачі палива до двигуна. Також певна концентрація кисню у вихлопних газах потрібна для повного доокиснення їх в каталізаційному конверторі. Для нашої мети доступні три методики на основі яких можливо проводити такі вимірювання. Це електрохімічний метод. Сенсори що працюють на даному принципі виготовляють із діоксиду цирконію покритого платиновими електродами. Такий сенсор на виході буде видавати певне значення напруги на виході за певних значень концентрації кисню, але оскільки при переході через точку стехіометрії концентрація кисню у вихлопних газах змінюється стрибком на декілька порядків, то і показники такого сенсора також змінюватимуться стрибком. Тобто такий сенсор допомагає визначити чи є паливна суміш бідною або багатую, часто цього достатньо. Такі сенсори називаються вузькосмуговими та потребують ідеального газу відносно якого відбувається вимірювання. Зазвичай це звичайне повітря, яке потрапляє в сенсор із атмосфери через кабельний канал або через спеціальні мембрани або отвори. Другим типом сенсорів є амперометричний. Сенсори даного типу також виготовляють із діоксиду цирконію, але конструкція їх значно складніша а також вони потребують значно складнішої електроніки керування. Обидва цих типи сенсорів потребують наявності нагрівального елемента у їх конструкції для швидкого виходу на робочий режим. Проте значною перевагою таких сенсорів їх плавна залежність від співвідношення повітря-паливо в паливній суміші. Тобто на відміну від вузькосмугових сенсорів показники яких змінюються різким перепадом даний сенсор змінює свої

показники плавно. Це дозволяє точніше регулювати відношення паливної суміші та тримати його ближче до стехіометричного. Такі сенсори називаються широко смуговими. Проте значним недоліком таких сенсорів є складність їх конструкції та ціна, яка впливає із конструкції. Останній із методів вимірювання концентрації кисню в газовому середовищі, серед тих, що підходять для нашої мети це метод вимірювання опору матеріалів опір яких залежить від концентрації кисню у навколишньому середовищі. До таких матеріалів належать оксиди металів із *n*-типом провідності, а також деякий перелік чутливої кераміки. Серед них є матеріали, які застосовувалися для виробництва сенсорів кисню для промислового застосування. Це діоксид титану (TiO_2), а наявність сучасних наукових досліджень даного матеріалу з метою дослідження його властивостей при отруєннях його газами[24], а також при різних технологіях нанесення плівки даного матеріалу на підкладку[25] може говорити про наявність інтересу до даного матеріалу та про актуальність роботи з ним. Такий сенсор аналогічно до потенціометричного сенсора виконаного із діоксиду цирконію змінює свої показники різко при переході паливної суміші через точку стехіометрії. Однак, якщо цирконієвий датчик в якості показання давав на виході напругу, яка генерується на його електродах, то сенсор, що працює на даному принципі змінює опір на декілька порядків, що також дуже просто детектувати.

3.2 Вибір матеріалів для виготовлення сенсора

Нам доступні три різні методики на основі яких буде працювати наш сенсор. Я віддаю перевагу сенсору що працює на ефекті залежності опору *n*-провідних оксидів металів від парціального тиску кисню в навколишньому середовищі. Чому саме так. Тому що потенціометричні та амперометричні сенсори описані вище, для свого виготовлення потребують дорогих та складних для обробки матеріалів, таких як платина та діоксид цирконію. Потенціометричні сенсори згідно зі своєю будовою потребують велику кількість діоксиду

цирконію. Амперометричні ж в свою чергу значно компактніші, проте їх конструкція значно складніша. Іншим їх недоліком є їх потреба в референсному газі. Також дані сенсори мають обмежений ресурс роботи, який впливає із принципу їх роботи. Резистивні ж сенсори, в свою чергу також не позбавлені недоліків, однак для їх виготовлення можна обрати із ширшого спектру матеріалів. Сюди належать як *n*-провідні оксиди металів так і не малий перелік термостабільної кераміки, опір якої змінюється від концентрації кисню. Також, для виготовлення чутливих елементів таких сенсорів доступно багато різних способів, які дозволяють отримати плівку матеріалу різної характеристики, тобто тонку щільну плівку, тонку зернисту з малими зернами, тонку зернисту з крупними зернами або товсту плівку. Все це видасть різні результати з точки зору часу реакції сенсора а також чутливості. Іншим недоліком таких сенсорів може бути отруєння чутливого елемента певними складниками вихлопних газів, як наприклад отруєння Ga_2O_3 оксидами сірки, однак дана проблема вирішується непроникною мембраною для таких газів.

Отже, мною обраний тип сенсора та матеріал це резистивний сенсор чутливий елемент якого виготовлений із діоксиду титану (TiO_2). Я обрав даний тип сенсора та його матеріал базуючись на наявності промислового застосування таких сенсорів, дослідженості проблем, які виникають з такими сенсорами та його відносній простоті виробництва та дешевизні у порівнянні із сенсорами виготовленими із діоксиду цирконію, а в особливості із широкосмуговими сенсорами, які із-за своєї складності дуже дорогі.

3.3 Розробка чутливого елемента сенсора

Перед початком розробки чутливого елемента необхідно визначитися із матеріалом підкладки та з фізичними розмірами чутливого елемента. В якості підкладки має виступати діелектричний матеріал з високою температурною стійкістю, а також високою механічною стійкістю. Матеріал який зможе

працювати у діапазоні від -65°C до декількох сотень градусів Цельсія. В якості такого матеріалу дуже добре підходить кераміка на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3), даному матеріалу властива висока механічна міцність та твердість, він є вогнетривким, а також він є чудовим ізолятором, що підходить для наших умов використання[26]. Також таку кераміку використовують в якості підкладки або основи при виготовленні резисторів (в залежності від конструкції)[26].

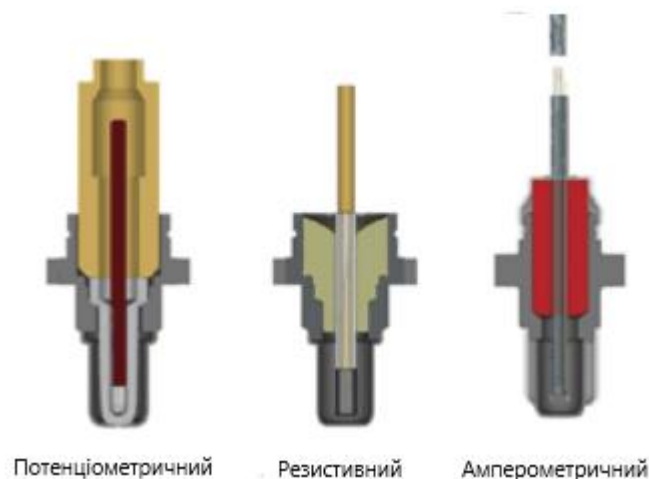


Рисунок 28 - Порівняння розмірів та конструкції різних сенсорів кисню для двигунів внутрішнього згорання (лямбда зондів) [20]

Проаналізувавши існуючі конструкції сенсорів представлені на ринку можна зробити певні висновки про фізичні розміри активного елементу сенсора. Розміри захисної кришки в середньому становлять 18-20мм в діаметрі та 25-30мм у висоту (це та частина, що занурюється у вихлопну систему), загальні ж розміри сенсора варіюються у значно ширших межах та залежать від конструкції та принципу роботи сенсора, однак, якщо подивитися на порівняльну схему трьох, представлених на ринку, типів сенсорів, зображених на рисунку можна побачити, що резистивні сенсори мають найменші розміри. Отже, розміри чутливого елементу мають бути такими, щоб поміститися в середину захисного ковпачка і становитимуть приблизно 10 - 15мм ширина та 20 - 28мм висота, товщина в свою

чергу буде 2 - 4 мм, для забезпечення достатньої механічної міцності, але на роботу вона не впливатиме.

Отже, мною запропоновано два конструктивних виконання чутливого елемента резистивного сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання. На рисунку нижче можна бачити 3D модель, на якій зображено передню та задню сторону чутливого елемента.



Рисунок 29 - 3D модель чутливого елемента резистивного сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання, 1-й варіант, вигляд з передньої та задньої сторін.

На рисунку 29 зображено варіант чутливого елемента на якому з обох боків розміщені резистори та які між собою електрично не з'єднані. Дані резистори мають ідентичні розміри, щоб їх показники розрізнялися не сильно. Така конструкція пропонується для підвищення надійності сенсора, оскільки резистор з верхньої частини можна використовувати як діючий чутливий елемент а резистор, що розміщений на звороті буде резервним і в разі виходу зі строю

головного резистора ЕБК просто зможе почати зчитувати дані із резервного елемента.

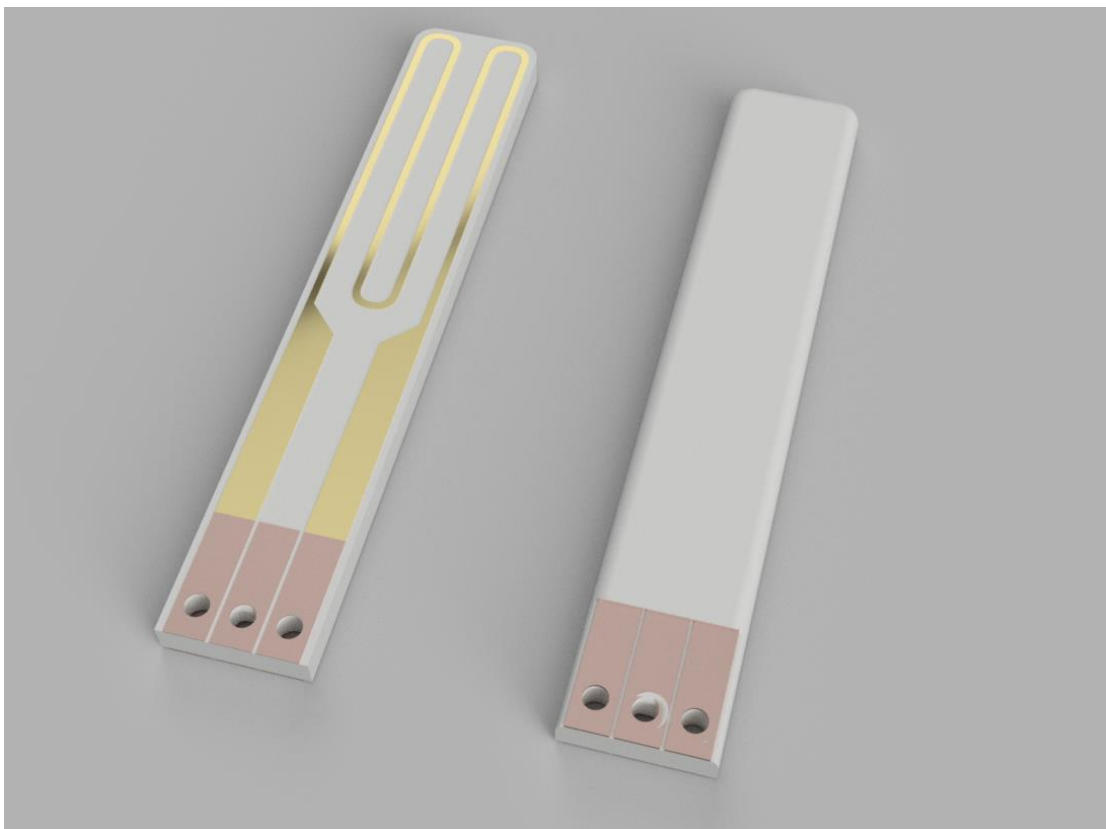


Рисунок 30 - 3D модель чутливого елементу резистивного сенсора кисню для двигунів внутрішнього згорання, 2-й варіант, вигляд з передньої та задньої сторін.

На рисунку 30 показано 2-й варіант виконання чутливого елемента сенсора кисню для двигуна внутрішнього згорання (лямбда зонда). В даному випадку на підкладку наноситься два резистора із TiO_2 аналогічно попередньому випадку. Однак в даному випадку другий резистор покривається газонепроникною вогнетривкою оболонкою. В даному випадку температура обох сенсорів під час роботи буде однаковою, а от показники сенсорів будуть відрізнятися, оскільки на перший сенсор впливатиме показник парціального тиску кисню у вихлопних газах, а на другий ні, із-за його ізоляції від зовнішнього середовища. З цього випливає два методи використання даного резистора. Перший спосіб це

використання його в якості елемента температурної компенсації для основного резистора використовуючи його в другому плечі вимірювального мосту, як це показано на рисунку 31.

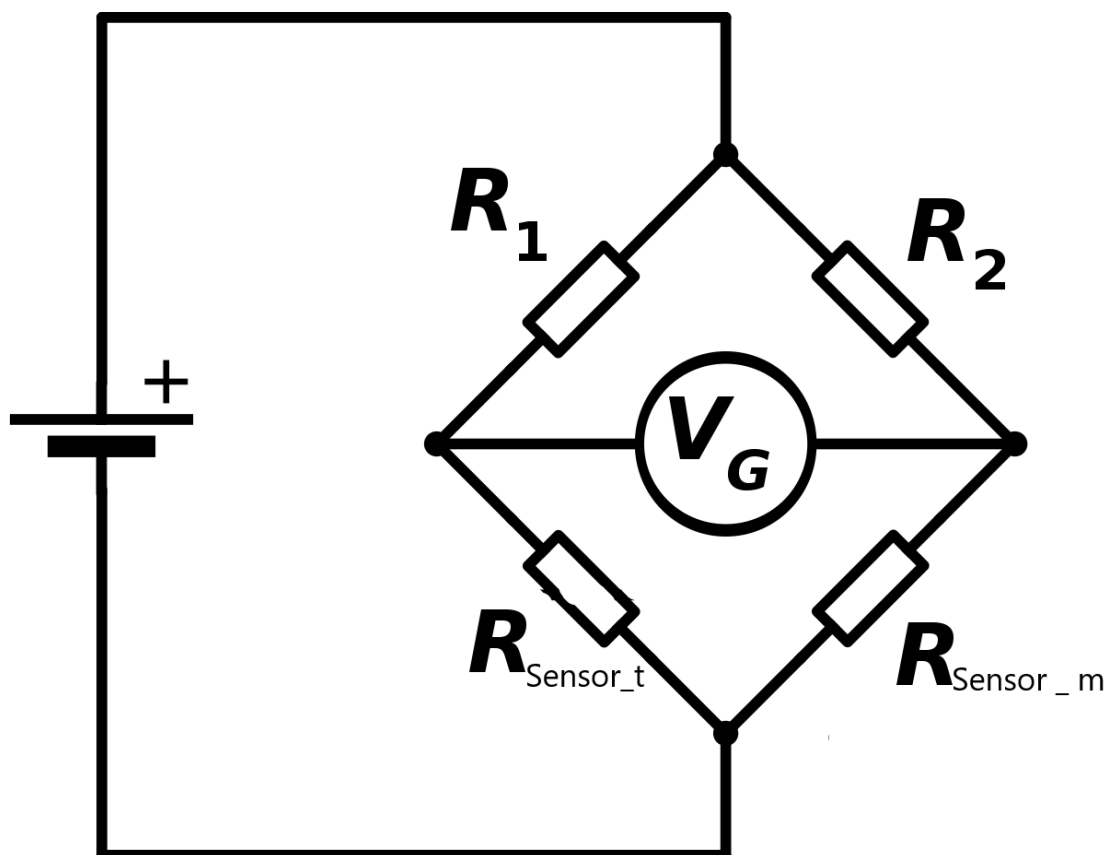


Рисунок 31 схема підключення сенсора в якості вимірювального та елемента термокомпенсації. Де R_{Sensor_t} - резистор термокомпенсації R_{Sensor_m} - вимірювальний резистор.

Інший варіант це використання його для визначення температури сенсора згідно із залежністю опору від температури та проведення термокомпенсації засобами комп'ютера, який керує бортовими системами автомобіля та самим двигуном. Цифрова обробка сигналів в окремих випадках має значні переваги над аналоговою тим що сучасна цифрова система може бути побудована значно компактнішою ніж аналогова. Також цифрова система обробки сигналів не схильна до зміни своїх параметрів від зміни температури системи обробки, також

вона має значно вищу завадостійкість. Тобто такий спосіб використання має перевагу, однак, за задумкою, конструкція передбачає можливість використання обох механізмів термокомпенсації при роботі з сенсором.

3.3 Моделювання роботи сенсора

Тепер, коли конструкція чутливого елемента розроблена, проведемо комп'ютерне моделювання роботи сенсора при різних робочих показниках. Як можна бачити на кресленні активного елемента - додаток 1 загальні розміри плівкового резистора виконаного із діоксиду титану (TiO_2) нанесеного на підкладку мають наступні значення. Довжина резистора - 104мм, ширина резистора - 0.5мм, та його товщина 10мкм (0.01мм). Враховуючи те, що форма поперечного перерізу резистора це прямокутник маємо, що площа поперечного перерізу дорівнює 0.005мм^2 . Використовуючи ці дані, а також формулу 1.12 із розділу 1.6, а також дані із джерел [11] та [28], маємо, що енергія активації провідності для $\text{TiO}_2 = 3.05\text{eV}$ [27], $m = 0.2 - 0.25$ [11]. Згідно із цими даними та даними про розмір виконаємо симуляцію поведінки сенсора при зміні температури, при плавній зміні парціального тиску (або концентрації) кисню в середовищі де знаходиться сенсор, а також в умовах наближених до реальних експлуатаційних, коли парціальний тиск кисню змінюється різким перепадом.

Математична модель написана за допомогою мови програмування високого рівня Python3 з використанням модулів для наукових розрахунків numpy та модуля для побудови графіків matplotlib. Чому саме ця мова програмування? Тому що це найпопулярніша мова програмування на теперішній час, також вона повністю функціонально замінює засоби роботи MATLAB, але при цьому розповсюджується безкоштовно, на відміну від останнього.

Отже, за результатами проведення моделювання маємо наступні результати. На рисунку 30 зображено графік залежності опору сенсора (резистора виконаного із діоксиду титану (TiO_2)) від парціального тиску кисню в

навколишньому середовищі. Як видно із графіка - залежність майже лінійна, однак в області низького парціального тиску опір сенсора різко знижується. Враховуючи дані із джерела [11] в реальних робочих застосуваннях парціальний тиск кисню може змінюватися на 15 порядків при переході через точку стехіометрії між станом багатой та бідної суміші, а отже на практиці показники сенсора мають змінюватися стрибком.

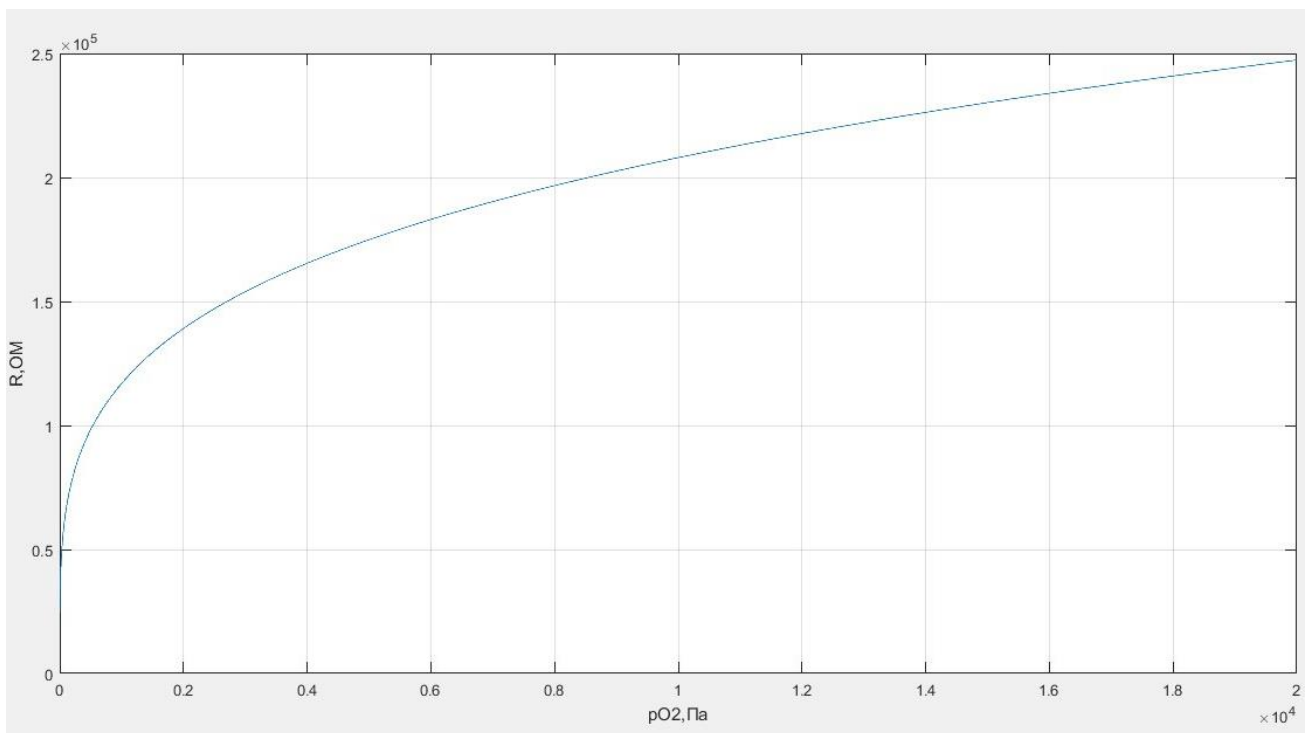


Рисунок 32 - Залежність опору сенсора від парціального тиску кисню в середовищі що оточує сенсор при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далі, як можна було бачити із формули на опір даного сенсора впливає температура сенсора (або ж температура при якій сенсор працює). Отже проведемо моделювання зміни опору в залежності від температури чутливого елемента.

В результаті проведення моделювання температурної залежності опору сенсора маємо наступний результат. На рисунку 31 зображено графік залежності опору сенсора від температури сенсора. Моделювання проводилося для

температур від 350°C до 600°C так як це ті температури при яких доведеться працювати сенсору в реальних застосуваннях. Як можемо бачити з графіка зі зростанням температури сенсора його опір знижується, також можемо спостерігати певну нелінійність в даній залежності і для підвищення точності показників таких сенсорів доведеться використовувати складні механізми термокомпенсації при цифровій обробці даних із сенсора.

Також, якщо порівняти теоретичні дані отримані при моделюванні характеристик розробленого сенсора із експериментальними даними описаними у джерелі [29] ми зможемо побачити деяку кореляцію із результатами поданими в статті.

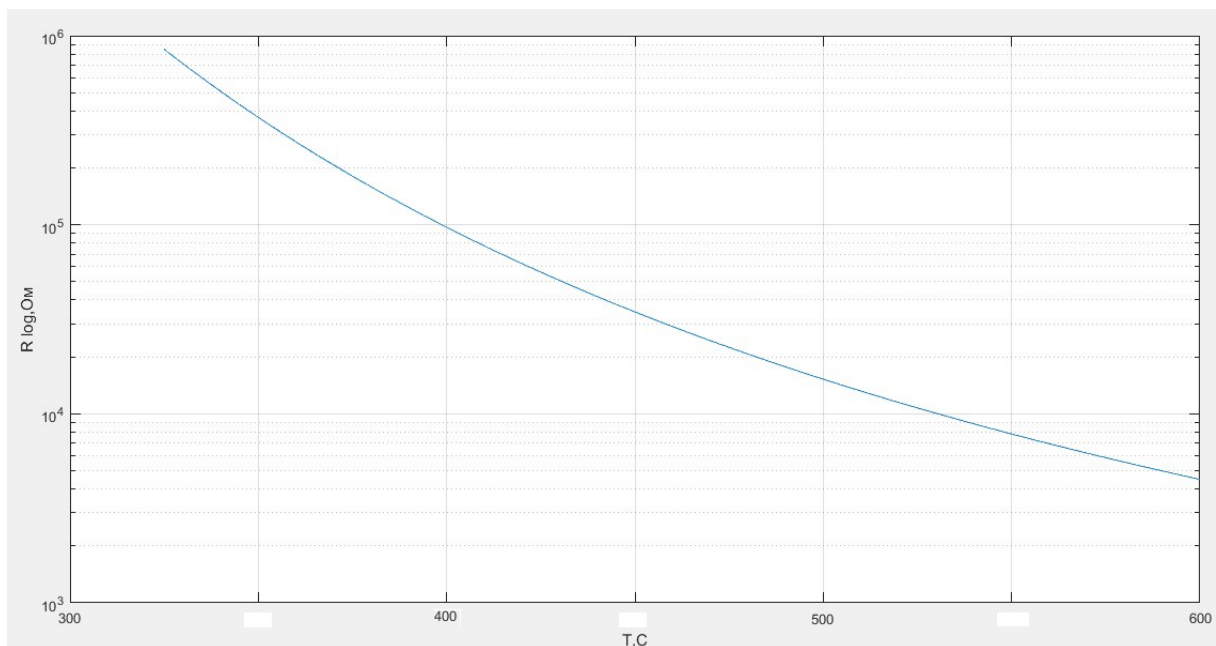


Рисунок 33 - Графік залежності опору сенсора від його температури при знаходженні з разку в атмосфері.

Тепер, коли нам відомо про нелінійність температурної залежності опору сенсора, проведемо моделювання залежності опору сенсора від парціального тиску кисню в навколишньому середовищі але для різних температур сенсора. В результаті ми отримаємо сімейство кривих, які зображено на рисунку 34.

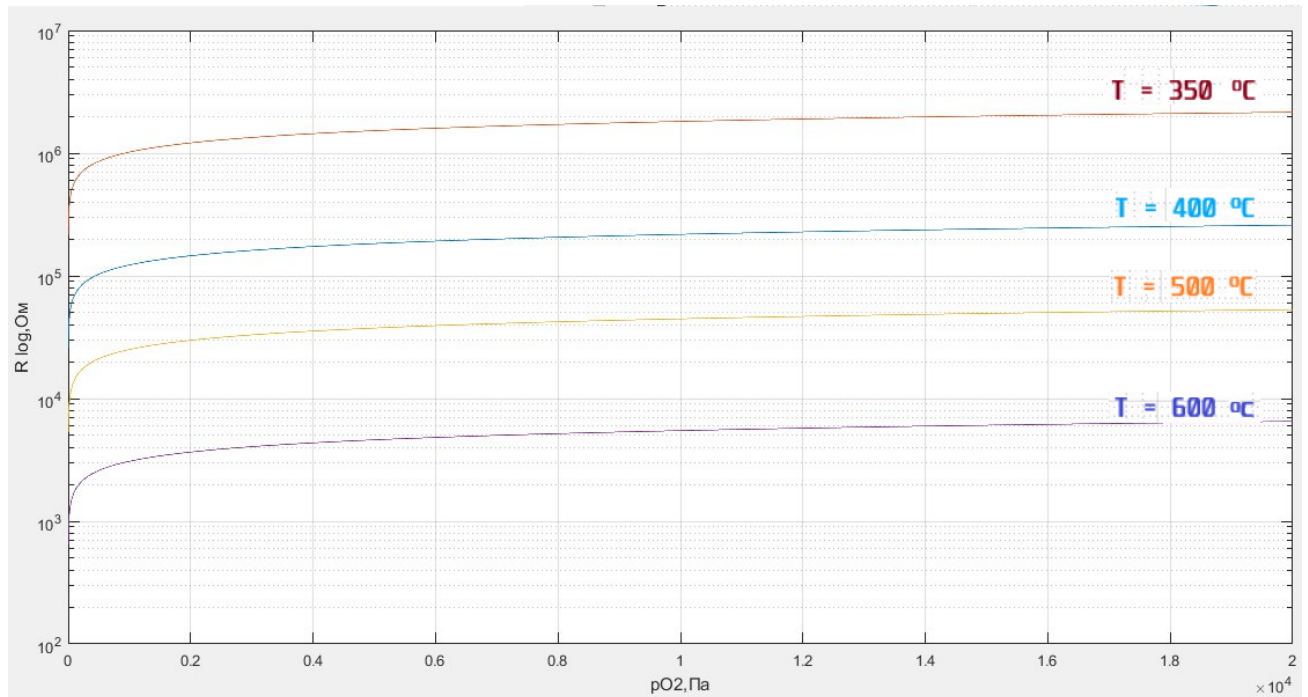


Рисунок 34 - Сімейство кривих залежності опору сенсора від парціального тиску кисню в навколишньому середовищі для різних значень температури сенсора.

Як можемо бачити на рисунку 34, а також на рисунку 35, який є представленням цих же даних але в логарифмічному масштабі. Дані результати, отримані в результаті симуляції можемо порівняти із лабораторними даними описаними в[29], де часто прослідковується аналогічна тенденція до зменшення опору зі зниженням парціального тиску (або концентрації) кисню в середовищі, що оточує чутливий елемент сенсора. Так же чітко видно зменшення опору сенсора при зростанні його температури, що також, чітко прослідковується і на результатах моделювання.

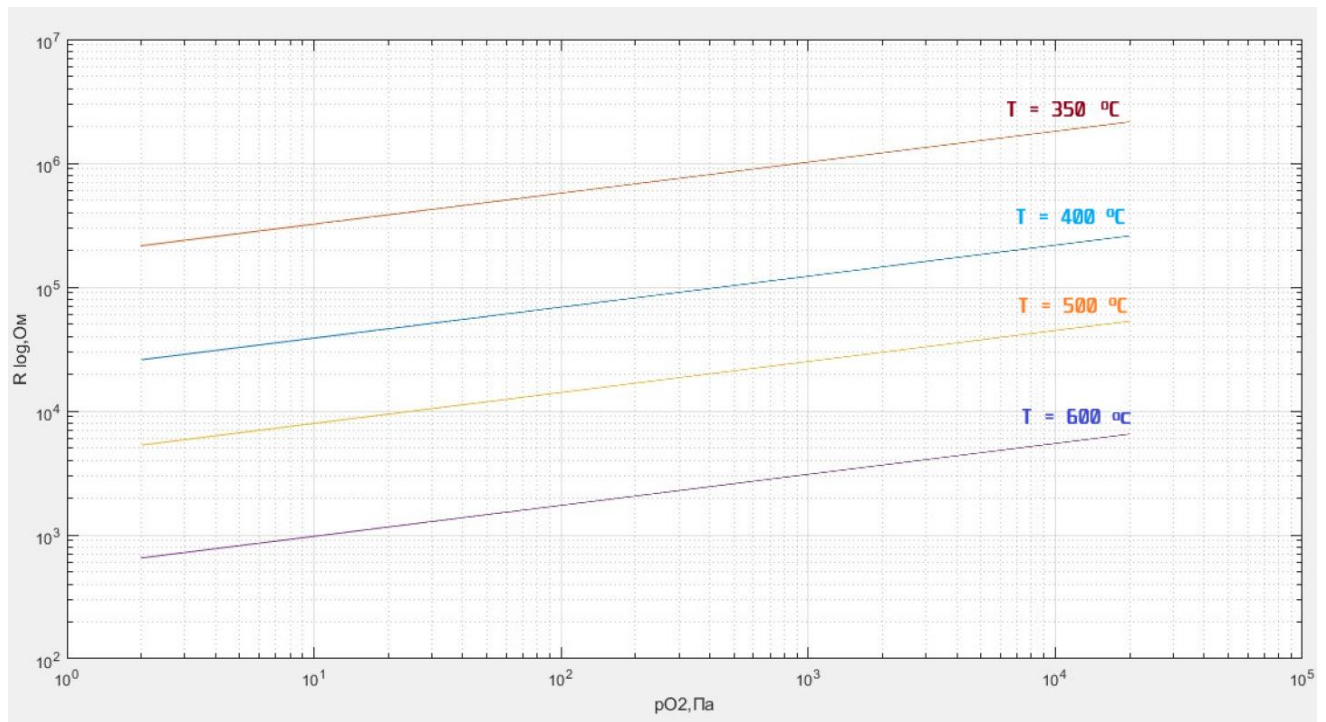


Рисунок 35 - Сімейство кривих залежності опору сенсора від парціального тиску кисню в навколишньому середовищі для різних значень температури сенсора зображене в логарифмічному масштабі.

Тепер виконаємо моделювання роботи сенсора в умовах приближених до реальних, тобто робота при різкій зміні парціального тиску кисню на 10-15[11] порядків, що має викликати різку зміну опору сенсора. Температура при цьому змінюватиметься не значним чином, але після запуску двигуна сенсору знадобиться певний час для розігріву. Проте є спосіб зменшення даного часу додаванням нагрівального елемента у конструкцію сенсора. Тоді його температуру можна тримати вище температури вихлопних газів, що значно зменшить амплітуду температурних коливань, а також це дозволить нагрівати сенсор ще до моменту запуску двигуна, що зменшить час виходу сенсора на робочий режим до 0 .

Отже, при моделюванні роботи сенсора в умовах наближених до реальних, маємо наступні результати, зображені на рисунку 34.

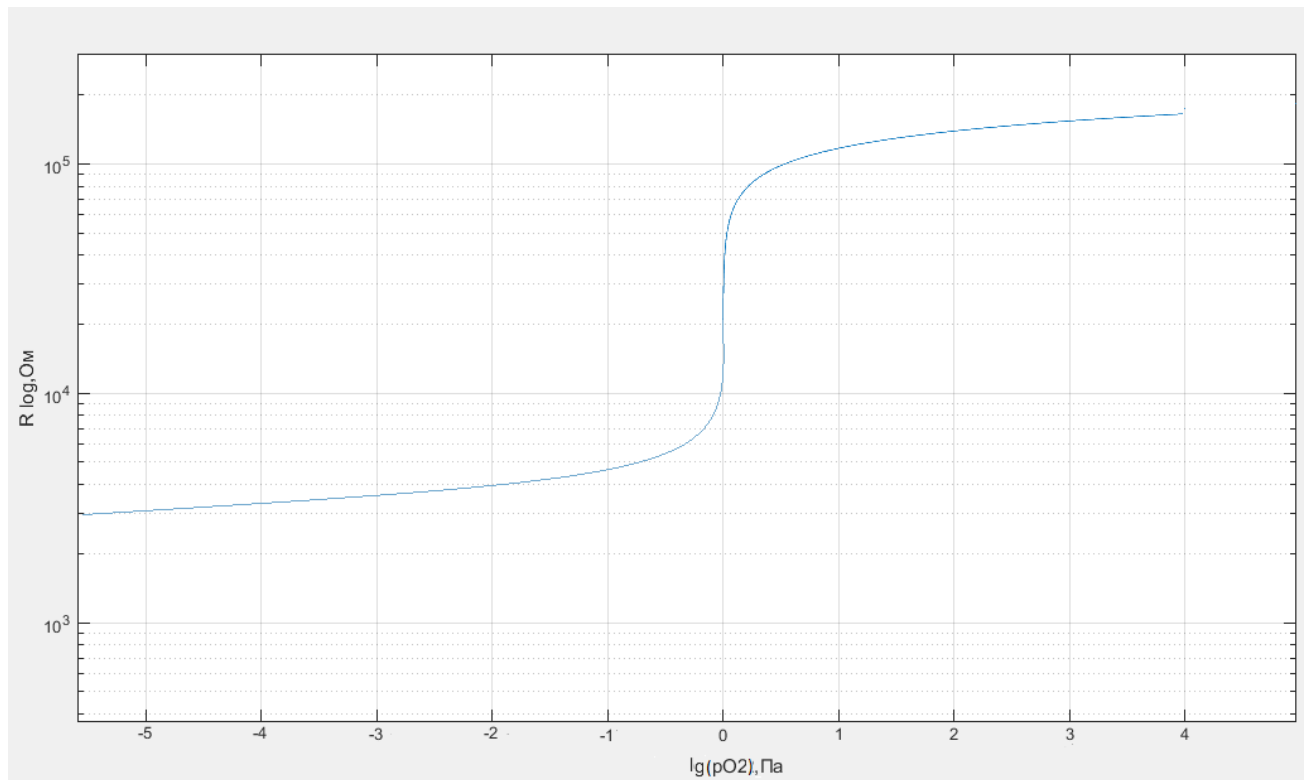


Рисунок 36 - Результат моделювання роботи сенсора у робочій задачі, коли концентрація (парціальний тиск) кисню в навколишньому середовищі змінюється різким перепадом.

Отже, як можемо бачити із результатів моделювання можемо бачити, що опір сенсора змінюється стрибком, а отже даний сенсор можна використовувати за прямим призначенням, а саме визначення відношення паливо - повітря у паливній суміші двигуна внутрішнього згорання методом вимірювання залишкового кисню у вихлопних газах.

Тепер виконаємо моделювання захисного корпусу сенсора по аналогії із промисловими зразками, які в своїй конструкції мають захисний ковпачок, який захищає чутливий елемент від різних часточок, а також від швидкого потоку газів. Такі сенсори кріпляться у вихлопній системі завдяки різьбовому з'єднанню. І весь корпус виконується із тугоплавких металів. До електричної системи автомобіля сенсор підключається за допомогою дротового з'єднання.

В результаті маємо наступний корпус.



Рисунок 37 - 3D зображення забраного сенсора кисню для двигуна внутрішнього згорання, збоку розташовано чутливий елемент для порівняння розміру.

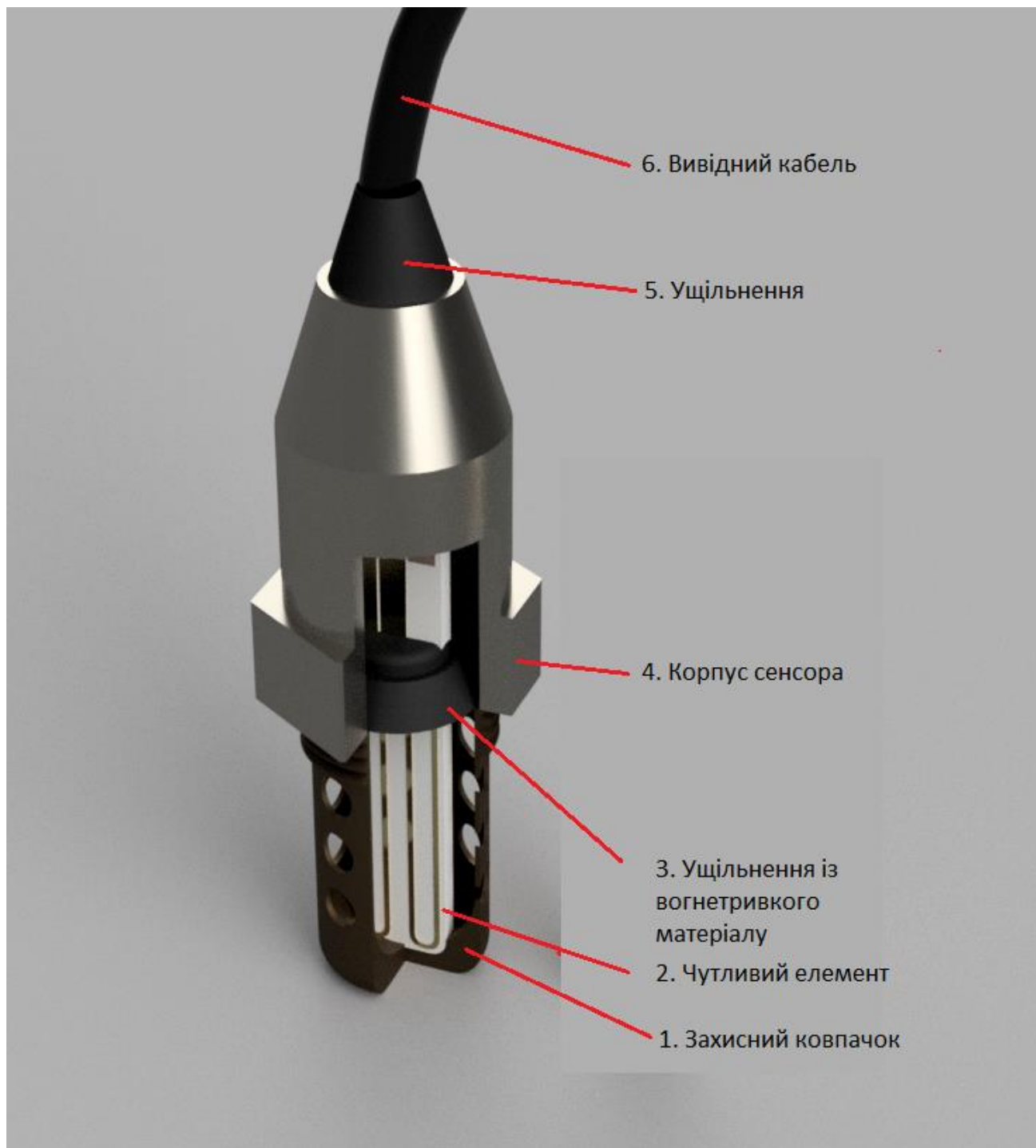


Рисунок 38 - 3D розріз зібраного сенсора, на якому показані всі конструктивні деталі а також їх внутрішнє розташування.

3.4 Висновок до розділу

Отже, під час виконання даного розділу мною була обрана методика вимірювання концентрації (парціального тиску) кисню у газовому середовищі на основі даних отриманих у розділі 1 та розділі 2. Після обрання методики вимірювання мною були обрані матеріали для виготовлення сенсора базуючись на даних про матеріали із розділу 2.

В результаті була запропонована конструкція чутливого елементу сенсора, який представляє собою резистор виготовлений із діоксиду титану.

Після цього було проведене комп'ютерне моделювання реакції чутливого елементу сенсора на температуру та на парціальний тиск кисню у середовищі навколо сенсора. Як результат я отримав, що сенсор реагує на зовнішні подразники, а отже його можна використовувати за прямим призначенням - вимірювання залишкового кисню у вихлопних газах двигуна внутрішнього згорання для реалізації керування вприском палива.

Для завершення конструкції сенсора було запропоновано закисний корпус, який побудований за аналогією із вже існуючими промисловими зразками.

4 Розробка стартап проекту

4.1 Опис ідеї проекту

Таблиця 4.1 - Опис ідеї проекту.

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигода для користувача
Сенсор кисню для двигуна внутрішнього згорання	Вимірювання залишкового кисню у вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання для проведення керування вприском.	Економічність, дешевизна, доступність.
	Вимірювання залишкового кисню у вихлопних газах печей та теплових агрегатів.	Економічність, дешевизна, доступність.
	Вимірювання концентрації кисню у навколишньому середовищі у високотемпературних застосуваннях	Економічність, простота та дешевизна запропонованого рішення.

Таблиця 4.2 - Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/ п	Техніко- економічні характерис- тики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтрал ьна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	NTK Lambda Sensor	Bosch LSU 4.2	Lucas LEB396			
1.	Час реакції	5 - 10 мс	5 - 10 мс	10 - 20 мс	10 - 20 мс			+
2.	Вимірювана характерист ика	Опір	Напруга	Струм	Опір		+	
3.	Робочі температури	250 - 800 °C	315 - 850 °C	315 - 850 °C	350 - 800 °C			+
4.	Діапазон вимірювання	20.95 х 10 ⁴ Па - 0 Па	20.95 х 10 ⁴ Па - 0 Па	20.95 х 10 ⁴ Па - 0 Па	20.95 х 10 ⁴ Па - 0 Па		+	
5.	Вихідна характеристи ка	Стриб ок (вузьк осмуго вий)	Стриб ок (вузьк осмуго вий)	Плавна залежн ість (широк осмуго вий)	Стрибо к (вузько смугов ий)		+	
6.	Економічна	Дешеви й	Дороги й	Дуже дороги й	Помірна ціна			+

4.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4.3 - технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології та її реалізація	Наявність технологій	Доступність технології
1.	Чутливий шар сенсора	CVD Або трафаретний друк	Обидві технології наявні	Доступні
2.	Металізовані контакти для підключення сенсора	Магнетронне розпилення	Наявна	Доступна
3	Захисний ковпачок	Штампування металу	Наявна	Доступна
4.	Корпус	Друк із металу за допомогою 3D принтера з подальшою обробкою	Наявна	Доступна
5.	Вимірювання	Вимірювання відбувається за допомогою мікропроцесор ної вимірювальної системи	Наявна	Доступна

4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проекту

Таблиця 4.4 - Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців од	3
2.	Загальний обсяг продаж, грн/ум од	8 000 000 у.о
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4.	Наявність обмежень для входу	Необхідна реєстрація компанії
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Необхідна сертифікація
6.	Середня норма рентабельності	≈ 80%

Середня норма рентабельності дорівнює 80%, а, отже, ринок можна вважати привабливим.

Таблиця 4.5 - Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту.

№ п/п	Потреба, що формує ринок.	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп.	Вимоги споживачів до товару.
1.	Безпека, комфорт, надійність	Орієнтація на автомобільний ринок.	Лише корпоративні клієнти	Висока надійність та час роботи, низька ціна продукту.

Таблиця 4.6 - Фактори загрози.

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Ринок є консервативним, на ньому є гравці які працюють довгий час та мають бездоганну репутацію	Вдосконалення технології для зниження ціни кінцевого продукту, а також підняття якості.
2.	Недостача кваліфікованих кадрів	Для виконання певних технологічних операцій потрібні кваліфіковані кадри.	Стажування студентів, запрошення робочих із інших країн.

Таблиця 4.7 - Фактори можливостей.

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Перехід до іншої галузі використання.	Доопрацювання конструкції сенсора для можливості застосування в інших галузях.	Удосконалення конструкції та технології виготовлення.
2.	Попит.	Напрацювання попиту шляхом зниження ціни.	Удосконалення технології виробництва для здешевлення.

Таблиця 4.8 - Ступеневий аналіз конкуренції на ринку.

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії щоб бути конкурентно-спроможною)
Тип конкуренції: олігополія.	На ринку присутня не велика кількість фірм серед яких є лідери	Маркетинг, підвищення експлуатаційних характеристик товару, зниження ціни
Рівень конкурентної боротьби: світовий	Постачальники послуг конкурують на світовому ринку на міжнародному рівні.	Налаштування експорту товару
Галузева ознака: внутрішньогалузева	Товар призначений для певної конкретної галузі та потребує конструктивних змін для використання в інших галузях	Розробка нових конструкцій для виходу на інші галузі, доопрацювання конструкції для покращення надійності.
Конкуренція за видами товарів: товарно-родова	Конкуренція між товарами, які виконують одну функцію, але мають різну конструкцію	Покращення характеристик приладу.
За характером конкурентних переваг: цінова	Ціна товару нижча ніж у конкурентів	Удосконалення конструкції задля зменшення ціни готового продукту.
За інтенсивністю	Не марочна	Неважливо якій компанії належить товар

Таблиця 4.9 - Аналіз конкуренції в галузі за М.Портером.

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Bosch, NGK.	-	Товар продається виробниками	Вимога до надійності	Немає
Висновки:	Інтенсивність висока бо конкуренти мають напрацьовану базу клієнтів а також добру репутацію, а також товар є складним у виготовленні.	-	Постачальники не диктують умови на ринку	Надійність продукту, низька ціна	Обмеження відсутні

Таблиця 4.10 - Обґрунтуванням факторів конкурентоспроможності.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Економічний	Пропозиція нижчої ціни у порівнянні з конкурентами
2.	Масовість	Високі темпи виробництва для вчасних та великих відправлень товару.
3.	Якість та надійність	Надійність товару на рівні конкурентів при нижчій ціні.
4.	Технологічна простота виробництва	Технологічні процеси що використовуються для виробництва не є складними та не потребують висококваліфікованих кадрів.

Таблиця 4.11 – Порівняльна характеристика сильних та слабких сторін проекту.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів конкурентів						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ціна	20		-					
2.	Масовість та терміни	20			-				
3.	Робочі характеристики	15							+
4.	Надійність	15					+		

Таблиця 4.12 – SWOT - аналіз стартап - проекту.

Сильні сторони: Низька ціна товару, швидкі темпи виробництва, достатні характеристики	Слабкі сторони: робочі характеристики у порівнянні з широкосмуговими сенсорами
Можливості: підвищення якості та надійності товару, розробка нових типів сенсорів.	Загрози: значне здешевлення широкосмугових сенсорів

Таблиця 4.13 - Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту.

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Розробка пристроїв з найнижчою ціною з жертвою надійності та якості.	50 %	0.5 - 1 роки
2.	Розробка нових типів сенсорів для переходу в інші галузі	40%	1 - 2 роки

Оптимальною є альтернатива номер 1, отже оберемо її.

4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту.

Таблиця 4.14 - Вибір цільових груп потенційних споживачів.

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Корпоративні клієнти (компанії, що займаються виготовленням керуючої електроніки для автомобільного ринку)	Готові	Високий	Висока	Висока
Які цільові групи обрано: номер 1.					

Таблиця 4.15 - Визначення базової стратегії розвитку.

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	Розробка конструкції орієнтованої на низький ціновий діапазон	Підвищення технологічності виробу для зменшення собівартості	Досягнення значної цінової переваги у порівнянні із конкурентами	Стратегія лідерства на витратах

Обрано стратегію лідерства на витратах.

Таблиця 4.16 - Визначення базової стратегії конкурентної поведінки.

№ п/п	Чи є проект першопрохідцем на ринку	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати у існуючих конкурентів	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента та які	Стратегія конкурентної поведінки.
1.	Ні	Забирати існуючих клієнтів	Ні	Заняття конкурентної ніші

Таблиця 4.17 - Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспро можні позиції власного стартап проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувану комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Ціна	Стратегія лідерства на витратах	Низька ціна	Низька ціна та достатні експлуатаційні характеристики
2.	Надійність	Стратегія лідерства на витратах	Достатня надійність	
3.	Якість	Стратегія лідерства на витратах	Висока якість	Висока якість товару при низькій ціні

4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.

Таблиця 4.18 - Визначення ключових переваг концепції потенційного товару.

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Низька ціна	Найнижча ціна на ринку	Найнижча ціна на ринку
2.	Висока якість	Висока якість	Достатня якість у співвідношенні ціна - якість
3.	Точність	Точність порівняна з конкурентами	Точність яка не поступається точності конкурентів.

Таблиця 4.19 - Опис трьох рівнів моделі товару.

Рівні товару	Сутність та складова		
I. Товар за задумом	Сенсор кисню для двигуна внутрішнього згорання.		
	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх/Тл/Е/Ор
	1. Діапазон робочих температур	М	Вр
	2. Точність вимірів	Нм	Тх
	3. Довговічність	М	Вр
	Якість: відповідає стандартам.		
	Пакування: закисний корпус.		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: договір, гарантія.		
	Після продажу: доставка, утримання темпу виробництва, підтримка		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент.			

Таблиця 4.20 - Визначення меж встановлення ціни.

№ п/п	Рівень цін на товари замінники	Рівень цін на товари аналоги	Рівень доходів цільового споживача	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1.	-	250 - 300\$	Більше 1500\$	50 - 200\$

Таблиця 4.21 - Формування системи збуту.

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1.	Найвищі експлуатаційні характеристики за помірну ціну	Налагодження контакту з клієнтами шляхом підтримки та чесності у відносинах	Канал першого рівня	Виробник збуває продукцію напрямую

Таблиця 4.22 - Концепція маркетингових комунікацій.

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонуван ня	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1.	Вибір найкращого продукту за найнижчу ціну, масова закупівля	Прямі канали комунікації	Ціна, якість надійність	Надання інформації про переваги пристрою	Низька ціна та достатня надійність

Висновок

Під час виконання даної роботи мною було досліджено велику кількість різної літератури. Це було потрібно для розуміння фізичних принципів роботи а також конструкції виробів, які стосуються заданої теми. Після виконання теоретичної підготовки, а також після дослідження які матеріали використовуються для виготовлення сенсорів а також дослідження конструкції промислових виробів, я маю уявлення щодо виробництва сенсорів для автомобільної промисловості.

На основі отриманих даних мною була запропонована конструкцію сенсора кисню для двигуна внутрішнього згорання. Також було побудована 3D модель чутливого елемента для оцінки габаритних розмірів. Також, для закінченості пристрою, була побудована захисного корпусу сенсора. Базуючись на теоретичних даних отриманих при виконанні літературного дослідження та пошуку промислових зразків була побудована комп'ютерна модель для оцінки працездатності конструкції.

За результатами комп'ютерного моделювання роботи сенсора можна зробити висновок про його працездатність, а це означає, що такий сенсор можна використовувати в якості вузькосмугового лямбда зонда.

На мою думку дана тема є актуальною, оскільки проблема екологічного забруднення в наш час стоїть гостро. А дані сенсори дозволяють значно зменшити кількість токсичних викидів двигунами внутрішнього згорання.

Список використаної літератури.

1. Sieber, Arne (18–20 May 2012). Vann, Richard D.; Denoble, Petar J.; Pollock, Neal W. (eds.). *Oxygen sensor technology for rebreathers* (PDF). Rebreather Forum 3 Proceedings. Durham, North Carolina: AAUS/DAN/PADI. pp. 185–192. ISBN 978-0-9800423-9-9.
2. Jones, Nigel A. (18–20 May 2012). Vann, Richard D.; Denoble, Petar J.; Pollock, Neal W. (eds.). *PO2 sensor redundancy* (PDF). Rebreather Forum 3 Proceedings. Durham, North Carolina: AAUS/DAN/PADI. pp. 193–292. ISBN 978-0-9800423-9-9.
3. "Storage Recommendations for Micro-Fuel Cells". Teledyne Analytical Instruments. Retrieved 14 January 2018.
4. Jay Lauer "Sensors for Gas Phase Oxygen Analysis" Teledyne Analytical Instruments. 2002
5. Lars Boettern "How Oxygen, Electrochemical Toxic, and Metal Oxide Semiconductor Sensors Works" Biosystems 2000
6. A Guide to Oxygen Measurement Theory and Practice of Oxygen Applications 2016
7. Sheng yee Pang "Ultrasound sensor for gas concentration measurement" 2011
8. Yokogawa Electric Corporation "MG8G/MG8E Paramagnetic Oxygen Analyzers" 2012
9. Tao Liu , Xiaofang Zhang, Lei Yuan, Jingkun Yu "A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia" © 2015
10. Pavel Shuk and Robert Jantz "Oxygen Gas Sensing Technologies: A Comprehensive Review " Pavel Shuk and Robert Jantz Rosemount Analytical Inc., Emerson Process Management 2400 Barranca Pkwy, Irvine, CA 92606, USA

11. N. Izu, F. Rettig, S. Reiß, W. Shin, I. Matsubara, Resistive oxygen gas sensors for harsh environments, *Sensors* 2011, 11, 3439-3465;
doi:10.3390/s110403439
12. Maolin Zhang, Tao Ning, Peng Sun, Yangxi Yan, Dongyan Zhang, Zhimin Li “Effect of Al₂O₃-SiO₂ substrate on gas-sensing properties of TiO₂ based lambda sensor at high temperature” *Ceramics International* 44 (2018) 3000–3004 Elsevier Ltd and Techna Group
13. Maolin Zhang, Tao Ning, Peng Sun, Yangxi Yan, Dongyan Zhang, Zhimin Li “Degradation mechanism of TiO₂ based lambda oxygen sensor poisoned by phosphorus” *Sensors and Actuators B* 268 (2018) 77–83 Elsevier B.V.
14. Williams, D.E.; Tofield, B.C.; McGeehin, P. Oxygen Sensors. European Patent 0,062,994, 1982.
15. Moseley, P.; Williams, D.E. Gas sensors based on oxides of early transition metals. *Polyhedron* 1989, 8, 1615-1618.
16. Blase, R.; Härdtl, K.H.; Schönaauer, U. Oxygen Sensor Based on Non-Doped Cuprate. U.S. Patent 5,792,666, 1997.
17. https://www.ngkntk.co.jp/english/product/sensors_plugs/zirconia_oxygen.html
18. <https://www.bosch.com/stories/40-years-of-bosch-lambda-sensor/>
19. <https://www.pewatron.com/en/news/news/article/fcx-mc-ht300-ch-high-process-temperature-oxygen-gas-sensing/>
20. <https://www.knowyourparts.com/technical-resources/engine/oxygen-sensor-anatomy/>
21. <http://www.counterpersontraining.com/index.cfm?go=lms.module&moduleid=14&mode=train&contentIndex=6&topicId=26>
22. Jian Liu, Gregory Collins, Ming Liu, C. L. Chen, Jiechao Jiang, Efsfathios I. Meletis, Qingyu Zhang, and Chuang Dong - PO₂ dependant resistance switch effect in highly epitaxial (LaBa)Co₂O₅+δ thin films *APPLIED PHYSICS LETTERS* 97, 094101 2010

23. Murat Bektas, Thomas Stöcker, Angelika Mergner, Gunter Hagen, and Ralf Moos Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics. *Journal of sensors and sensing systems* 289 - 298p. 2018
24. Maolin Zhang, Tao Ning, Peng Sun, Dongyan Zhang, Yangxi Yan, Zhimin Li - "Degradation mechanism of TiO₂ based lambda oxygen sensor poisoned by phosphorus" *Sensors and Actuators B: Chemical* Volume 268, 1 September 2018, Pages 77-83
25. Seham Hassan Salman, Aliyah A. Shihab, Abdul-Hussain, Kh. Elttayef - "Design and Construction of Nanostructure TiO₂ Thin Film Gas Sensor Prepared by R.F Magnetron Sputtering Technique" *Energy Procedia* Volume 157, January 2019, Pages 283-289
26. https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_алюминия/
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide
28. Sarah, M. S. P., Musa, M. Z., Asiah, M. N., & Rusop, M. "Electrical conductivity characteristics of TiO₂ thin film". *2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications*.
doi:10.1109/icedsa.2010.5503040
29. Logothetis, E. M., & Kaiser, W. J. (1983). *TiO₂ film oxygen sensors made by chemical vapour deposition from organometallics*. *Sensors and Actuators*, 4, 333–340. doi:10.1016/0250-6874(83)85041-0